

Vakuum-UV-Spektroskopie an synthetischem Quarzglas unter UV-Pulslaserbestrahlung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat
der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Frank Kühnlenz
geboren am 7. 9. 1972 in Sonneberg

Jena, am 6. November 2003

- | | | |
|---------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. H. Stafast | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. A. Tünnermann | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 3. Gutachter: | Prof. Dr. W. Pannhorst | Schott Glas Mainz |

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 24. Februar 2004

Tag der öffentlichen Verteidigung : 20. April 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Stand der Forschung	7
2.1	Struktur von Quarzglas	7
2.2	Intrinsische Defekte	9
2.3	Verlauf der Absorptionskante	10
2.4	Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante	12
2.5	Veränderung der Absorptionskante durch Laserbestrahlung	13
3	Experimenteller Aufbau	14
3.1	Vakuum-UV-Spektrometer	15
3.1.1	Probenkammer und Polychromator	16
3.1.2	Vakuumsystem	18
3.2	Laser und Laserstrahlführung	19
4	Angewendete Methoden	21
4.1	Ermittlung des Transmissionsspektrums	21
4.2	Bestimmung von Reintransmission und Absorptionskoeffizient	22
4.3	Untersuchung der Lichtalterung und -ausheilung	24
4.4	Bestimmung der Urbach-Energie von Quarzglas	26
4.5	Bestimmung des Bandabstandes von Quarzglas	29
5	Darstellung der Ergebnisse	31
5.1	Auswahl der Proben	31
5.2	Absorptionsspektren	34

5.3	Urbach-Energie und optischer Bandabstand	43
6	Diskussion der Ergebnisse	50
6.1	Zeitlicher Verlauf ausgewählter Größen	50
6.1.1	Entwicklungsmodell	50
6.1.2	Abhängigkeit der Modellparameter von der Fluenz	54
6.1.3	Korrelation zwischen den untersuchten Größen	56
6.2	Absorptionseffekte in der optischen Bandlücke	59
6.2.1	Separationsmodell	59
6.2.2	Langwellige Absorptionsbanden	61
6.3	Physikalische Deutung der Befunde	63
6.3.1	Energieeintrag in das Material	63
6.3.2	Urbach-Energie	66
6.3.3	Optischer Bandabstand	67
6.3.4	Langwellige Absorption	69
7	Zusammenfassung und Ausblick	72
	Literaturverzeichnis	79

Kapitel 1

Einleitung

Intensive gepulste UV-Lichtquellen wie z. B. der KrF-Laser bei 248 nm, der ArF-Laser bei 193 nm oder der F₂-Laser bei 157 nm finden immer häufiger Anwendung in Industrie und Forschung. Der Einsatz dieser Lichtquellen stellt hohe Anforderungen an die Laserlichtstabilität der optischen Materialien zur Strahlführung und Strahlformung, da die Spitzenintensität der kurzen Laserpulse sehr hoch ist. Für viele Anwendungen, z. B. im Bereich der Mikrolithographie, werden hochreine, synthetische Quarzgläser als optische Materialien eingesetzt, da diese eine hohe Transmission im DUV-Bereich sowie die erforderliche hohe optische Homogenität (räumliche Verteilung des Brechungsindex) aufweisen. Die optischen Komponenten moderner Lithographieanlagen werden typischerweise mit Fluenzen zwischen 0,5 mJ/cm² und 10 mJ/cm² bei Repetitionsraten bis zu 4 kHz bestrahlt. Bei diesen Einsatzbedingungen wird eine Lebensdauer der Materialien von etwa 10¹¹ Laserpulsen (≈ 7 Jahre) gefordert, während der sich die Absorption und der Brechungsindex nur minimal ändern dürfen ($\Delta\alpha \approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta n \approx 10^{-6}$). Daraus ergibt sich die dringende Notwendigkeit, Aussagen über die Langzeitbeständigkeit der optischen Materialien während der Wechselwirkung mit 10¹¹ Laserpulsen zu treffen.

Zu den Wechselwirkungsmechanismen energiereicher UV-Laserstrahlung mit synthetischem Quarzglas sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen bei den unterschiedlichen Laserwellenlängen erfolgt [1,2]. Durch die Laserstrahlung werden im wesentlichen transiente oder permanente intrinsische Defekte gebildet, die durch die Ausbildung spezifischer Lumineszenz- und Absorptionsbanden sowie Änderungen der Dichte bzw. des Brechungsindex repräsentiert werden. Diese Eigenschaften haben in den letzten Jahren

zur Entwicklung verschiedener Methoden wie z. B. der Untersuchung der laserinduzierten Fluoreszenz [3], der gepulsten UV-Laser-Ramanspektroskopie [3] oder der Messung von Transmissionsänderungen mittels eines Ablenkverfahrens [4] geführt, mit denen der Nachweis kleiner laserinduzierter Materialveränderungen möglich ist. Diese Methoden mit Meßzeiten von einigen Minuten bis Stunden stellen eine Alternative zu den zeitaufwendigen und kostenintensiven „Marathontests“ (ca. 10^9 Laserpulse, d. h. mehrere Wochen Bestrahlungszeit) dar, die eine Bewertung des Materialverhaltens auch nur über 1 % der geforderten Lebensdauer ermöglichen [1, 2]. Basierend auf den verschiedenen experimentellen Untersuchungen zur Evaluierung der lokalen Defektbildung und Defektausheilung im Material wurden dynamische Modelle (Ratengleichungssysteme) zur Beschreibung der laserinduzierten Materialschädigung entwickelt [5–7].

Die optische Degradation von synthetischem Quarzglas unter UV-Pulslaserbestrahlung kann als photolytisches Aufbrechen von Bindungen und anschließende Relaxation sowohl durch die Neuformierung dieser Bindungen als auch durch die Entstehung von neuen Bindungen interpretiert werden. Damit verbunden sind strukturelle Veränderungen im $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerk sowie eine Änderung des Ordnungszustandes im amorphen Festkörper. Diese Änderung sollte sich auf die Form und die Lage der Absorptionskante auswirken, deren Verlauf durch die Urbach-Energie und den optischen Bandabstand charakterisiert werden kann. Aus diesem Grund sind die Urbach-Energie und der optische Bandabstand geeignete Parameter zur Charakterisierung der laserinduzierten Strukturänderungen im Material. Aus der bisher zugänglichen Literatur sind Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen laserinduzierten Strukturänderungen und Bandkantenverlauf nicht bekannt. Diese sind aber wichtig im Hinblick auf ein besseres Verständnis der optischen Degradation synthetischer Quarzgläser und damit auf eine Beeinflussung des Absorptionsverhaltens der Gläser in Richtung erhöhter Transparenz bei kurzen Wellenlängen [8–11].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Änderung von Urbach-Energie und optischem Bandabstand synthetischer Quarzgläser unter ArF-Pulslaserbestrahlung zu untersuchen. Dazu ist es erforderlich, geeignete, aufeinander aufbauende Verfahren zur quantitativen Bestimmung der beiden Größen aus den Absorptionsspektren zu entwickeln. Der Verlauf von Urbach-Energie und optischem Bandabstand während der Laserbestrahlung wird durch ein einfaches kinetisches Modell beschrieben und die daraus resultierenden Modellparame-

ter werden verglichen und diskutiert. Daran anschließend werden mögliche physikalische Ursachen für das spezifische Verhalten der beiden Größen unter ArF-Pulslaserbestrahlung diskutiert.

Zusätzlich wird die laserinduzierte Änderung der Absorption im niederenergetischen Bereich der Spektren ($h\nu < 7$ eV) während der ArF-Pulslaserbestrahlung untersucht. Dazu ist es erforderlich, den Einfluß des niederenergetischen Urbach-Flankenausläufers auf diesen Bereich der Spektren zu evaluieren. Nach der Separation des Urbach-Flankenausläufers wird die Absorption im niederenergetischen Bereich der Spektren anhand von Literaturbefunden zur Defektaborption diskutiert.

Kapitel 2

Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird die Struktur von Quarzglas sowie deren Beeinflussung durch den Herstellungsprozeß und die anschließende Alterung durch Bestrahlung behandelt. Anschließend wird auf die für synthetisches Quarzglas wesentlichen intrinsischen Defekte eingegangen. Zum Abschluß wird der Einfluß der Struktur auf den Verlauf der Absorptionskante in synthetischem Quarzglas behandelt.

2.1 Struktur von Quarzglas

Siliciumdioxid tritt in kristalliner und amorpher Struktur auf. Die Grundstruktur beider Modifikationen besteht aus $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraedern, wobei jedes Sauerstoffatom zwei Tetraeder miteinander verbindet. Während im Kristall die gegenseitige Orientierung zweier zusammenhängender Tetraeder fest vorgegeben ist und sich dreifach-periodisch an anderen Tetraederpaaren wiederholt, liegen in der amorphen Modifikation (Quarzglas) unterschiedliche Orientierungen der miteinander verknüpften Tetraeder vor. Die Ursache dafür liegt in der Variation der Bindungswinkel Si-O-Si sowie in der Verdrehung benachbarter Tetraeder um die Richtung der Si-O-Bindung [12]. Der amorphe Festkörper besteht somit aus vielen unterschiedlichen, schwingungsfähigen Gebilden, die miteinander gekoppelt sind und ein statistisches Netzwerk bilden. Die im Kristall vorhandene Fernordnung auf atomarer Ebene wird dabei aufgehoben.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Struktur und damit die Eigenschaften von Quarzgläsern hat deren Gehalt an extrinsischen und intrinsischen Defekten. So beträgt der Gehalt an

Fremdverunreinigungen in Quarzgläsern, die aus Bergkristall erschmolzen wurden, etwa 10 ppm. Für viele Anwendungen, z. B. als optische Materialien in der Laserlithographie, kommen jedoch nur hochreine Quarzgläser in Frage, da nur diese die gewünschte hohe Transmission im DUV-Bereich aufweisen. Diese hochreinen, synthetischen Quarzgläser mit einem Gehalt an Fremdverunreinigungen kleiner 0,1 ppm können mittels unterschiedlicher Verfahren (z. B. Flammenhydrolyse, Plasmaoxidation) aus SiCl_4 hergestellt werden, das sich relativ leicht reinigen läßt.

Der Einfluß von extrinsischen Defekten auf die Struktur und die Eigenschaften von synthetischen Quarzgläsern kann aufgrund der Herstellungsbedingungen vernachlässigt werden. Trotzdem können auch synthetische Quarzgläser mit exakt gleicher Zusammensetzung eine unterschiedliche Struktur aufweisen (intrinsische Defekte). Dies kann mit der thermischen Vorgeschichte erklärt werden, die einen entscheidenden Einfluß auf die konkrete Struktur eines Quarzglas hat. In der Glasschmelze ist die Anordnung der Teilchen eine Funktion der Temperatur. Auf eine Änderung der Temperatur reagiert das System mit einer sofortigen Strukturänderung (Strukturrelaxation). Beim Abkühlen der Schmelze nimmt deren Viskosität zu. Ab einer bestimmten Viskosität kann sich das System nicht mehr auf die der momentanen Temperatur entsprechende Struktur einstellen. Es kommt zu Verzögerungen in der Strukturrelaxation (unterkühlte Schmelze). Bei einer Viskosität von 10^{11} Pa·s [13] wird die Relaxationszeit so groß, daß man vom Einfrieren der Strukturrelaxation spricht. Die Temperatur, bei der die Strukturrelaxation einfriert, wird als Glasübergangstemperatur T_G bezeichnet und durch die chemische Zusammensetzung des Glases bestimmt.

Im Gegensatz dazu wird die Temperatur, bei der sich die Glasschmelze zum letzten Mal im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, als fiktive Temperatur T_f bezeichnet [13, 14]. Die fiktive Temperatur T_f und damit die konkrete eingefrorene Struktur wird maßgeblich durch die Abkühlrate der Glasschmelze bestimmt und ist dieser direkt proportional. Gläser mit definierter fiktiver Temperatur T_f können hergestellt werden, indem diese so lange auf konstanter Temperatur gehalten werden, bis die Strukturrelaxation abgeschlossen ist. Um eine weitere Strukturänderung zu verhindern, müssen die Gläser anschließend möglichst schnell abgekühlt werden [15]. Die Bestimmung der fiktiven Temperatur T_f erfolgt durch Vergleich von Sekundärgrößen (z. B. Defektkonzentrationen), die an Gläsern

mit unterschiedlich eingestellter fiktiver Temperatur T_f bestimmt wurden [15, 16].

Abhängig vom Herstellungsverfahren enthalten synthetische Quarzgläser zur Optimierung bestimmter Eigenschaften (z. B. Laserlichtresistenz) neben den rein intrinsischen Defekten auch einen Anteil an Fremdverunreinigungen (OH, H₂). So weisen z. B. die mittels Flammenhydrolyse in einer Knallgasflamme mit Sauerstoff oxidierten synthetischen Quarzgläser aufgrund des hohen OH-Gehaltes der Flammen einen OH-Gehalt von etwa 1000 ppm auf. Zusätzlich dazu erfolgt der Einbau von molekularem Wasserstoff in die Gläser, der ebenfalls in der Flamme enthalten ist. Der Gehalt an molekularem Wasserstoff wird bei der Glasherstellung bzw. in einer anschließenden Druckbehandlung unter Wasserstoffatmosphäre gezielt eingestellt, da dieser die durch intrinsische Defekte des reinen SiO_{4/2}-Netzwerkes hervorgerufenen Eigenschaften der Quarzgläser beeinflusst.

2.2 Intrinsische Defekte

Die einfachsten intrinsischen Defekte des SiO_{4/2}-Netzwerkes ohne Berücksichtigung des molekularen Wasserstoffes sind 1-, 2-, oder 3-fach koordinierte Silicium-Atome, einfach koordinierte Sauerstoff-Atome, Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen sowie Silicium-Silicium-Bindungen. Mit den unterschiedlichen Ladungszuständen des Siliciums ergibt sich eine Vielzahl möglicher Defektstrukturen. Die Bildung und Ausheilung der intrinsischen Defekte des SiO_{4/2}-Netzwerkes wird maßgeblich durch den molekularen Wasserstoff beeinflusst, der in der Glasmatrix diffundieren und offene Bindungen unter Bildung verschiedener Species (z. B. Si-H und Si-OH) absättigen kann. Durch äußere Einflüsse (z. B. Temperatur oder Bestrahlung) können diese Species (Precursoren) wieder in Defekte umgewandelt werden. Intrinsische Defekte werden in paramagnetische und nicht paramagnetische Defekte unterteilt. Paramagnetische Defekte können mittels Elektronenspinresonanz (ESR) nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur ESR sind die optische Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie sowie die Raman-Spektroskopie nicht auf den Nachweis paramagnetischer Defektarten begrenzt. Eine Zusammenfassung der in synthetischem Quarzglas auftretenden Defekte wird in [17] angegeben.

Intrinsische Defekte können durch energiereiche Strahlung wie UV-Strahlung [1, 18–31], Röntgenstrahlung [32, 33] und γ -Strahlung [25, 34–36] sowie durch den Beschuss mit hoch-

energetischen Teilchen [25, 36–38] gebildet werden. Mittels UV-Laserbestrahlung können neue Defekte nur durch Mehrphotonenabsorption aus dem $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerk gebildet werden, da die Photonenenergie der UV-Laser i. a. kleiner als der Bandabstand von Quarzglas ist. Zusätzlich werden bereits bestehende Defekte bzw. deren Precursoren durch Einphotonenabsorption in einen anderen Defekt umgewandelt. Die Stabilisierung dieser Defekte erfolgt durch Relaxation des den Defekt umgebenden $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerkes [39].

Im folgenden wird die Defektbildung in Quarzglas unter UV-Laserbestrahlung am Beispiel der E' - und NBOH-Zentren beschrieben [5]. Durch die Laserbestrahlung werden aufgrund der Zweiphotonenabsorption gestresste Bindungen des $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerkes unter Bildung von Excitonen aufgebrochen. Die gebildeten Excitonen relaxieren entweder in den Ausgangszustand oder werden in einem lokalisierten Zustand (Precursor) „gefangen“. Beim strahlungslosen Zerfall eines Excitons bilden sich ein E' - und ein NBOH-Zentrum. Das E' -Zentrum ist ein dreifach koordiniertes Siliciumatom mit einem paramagnetischen Elektron ($\equiv \text{Si}\bullet$) und anhand einer Absorptionsbande bei 210 nm bzw. mittels ESR nachweisbar. Im Gegensatz dazu ist das NBOH-Zentrum ein Sauerstoffatom mit nur einer Bindung zu einem Silicium-Atom und einem ungebundenen Elektron ($\equiv \text{Si} - \text{O}\bullet$), das anhand einer Absorptionsbande bei 260 nm und seiner charakteristischen Fluoreszenz bei 650 nm nachweisbar ist. In wasserstoffhaltigen Gläsern wird die freie Valenz beider Defektzentren unter Bildung von Si-H bzw. Si-OH gesättigt. Diese beiden Zentren bilden wiederum Vorläufer für die mittels Einphotonenabsorption induzierte Bildung von E' - bzw. NBOH-Zentren. Nach Aufbrauch aller Precursoren (lokalisierte Zustände) stellt sich ein von der Laserfluenz abhängiges Gleichgewicht zwischen E' - und Si-H-Zentrum bzw. NBOH- und Si-OH-Zentrum ein.

2.3 Verlauf der Absorptionskante

Die in Gläsern vorhandene Nahordnung gestattet, analog zum Kristall, die Ausbildung delocalisierter Bandzustände. Die kurzwellige Grenze der Transparenz wird als Absorptionskante bezeichnet und ist durch Elektronenübergänge zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband gegeben. In den Bereichen mit abnehmender Zustandsdichte an den Bandrändern erfolgt auf Grund des Anderson-Kriteriums [40] ein Übergang zu lokalisierten Zuständen.

Im Gegensatz zum Kristall fällt die Zustandsdichte nicht steil ab, sondern die Bandränder sind „unscharf“. Dieses Verhalten läßt sich mit der im Glas vorliegenden strukturellen Unordnung und den damit verbundenen stochastischen Schwankungen der potentiellen Energie erklären. Die Bänder weisen Ausläufer lokalisierter Zustände auf, die eng mit der strukturellen Unordnung im Material korreliert sind [41, 42].

Zur Bewertung des strukturellen Unordnungsgrades im amorphen Festkörper ist es demnach sinnvoll, die Lage und den Verlauf der Absorptionskante zu untersuchen. Für amorphe Halbleiter, speziell amorphes, wasserstoffhaltiges Silicium a-Si:H wurden solche Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur und von verschiedenen Wärmebehandlungen durchgeführt, um die Eignung des Materials für die Herstellung von Solarzellen zu bewerten [43]. Der Zusammenhang zwischen struktureller Unordnung und Bandkantenverlauf in Oxidgläsern ist bisher nur wenig untersucht. Dieser ist aber wichtig im Hinblick auf eine Beeinflussung des Absorptionsverhaltens der Gläser in Richtung erhöhter Transparenz bei kurzen Wellenlängen [8–11].

Entsprechend der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α von der eingestrahnten Photonenenergie $h\nu$ kann der Verlauf der Absorptionskante im amorphen Festkörper in zwei Bereiche unterteilt werden [44]. Der Urbach-Bereich ist durch eine exponentielle Abhängigkeit der Form

$$\alpha(h\nu) \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (2.1)$$

mit dem Parameter Urbach-Energie E_U [45, 46] gekennzeichnet. Die Ursache für dieses Verhalten sind elektronische Übergänge zwischen lokalisierten Zuständen und einer ausgedehnten Bandstruktur (Valenz- oder Leitfähigkeitsband). Mit zunehmender Photonenenergie $h\nu$ kann das Absorptionsspektrum mittels

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_O)^2/h\nu \quad (2.2)$$

dargestellt werden, wobei E_O der optische Bandabstand ist. Dieser wird zur Bestimmung der Energielücke in amorphen Halbleitern verwendet und ist nicht identisch mit der Beweglichkeitskante, die über die Photoleitfähigkeit definiert wird. Das Verhalten des Absorptionskoeffizienten α in diesem Bereich (Tauc-Bereich) hat seine Ursachen in Übergängen zwischen den ausgedehnten Valenz- und Leitfähigkeitsbändern.

2.4 Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante

Bisher bekannte Experimente untersuchen die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskante von Kristallen und amorphen Halbleitern [47–51]. In diesen Experimenten wird die Absorptionskante mit steigender Temperatur flacher und verschiebt sich zu geringeren Energien. Im Kristall werden diese Veränderungen hauptsächlich durch Erhöhung der thermischen Unordnung (thermische Schwingungen) hervorgerufen, da diese Abweichungen von der idealen Kristallordnung bewirken. Im Gegensatz dazu wird die strukturelle Unordnung im amorphen Festkörper durch einen Anteil an beim Glasübergang eingefrorener statischer Unordnung sowie durch einen Anteil an thermischer Unordnung bestimmt. Beide Anteile können durch die Darstellung der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten von E_U und E_O mittels

$$E_U(T) = \frac{1}{\sigma_0} \left(E_T(T) + \frac{X\hbar\omega_0}{2} \right) \quad (2.3)$$

$$E_O(T) = E_O^0 - L_0 \left(E_T(T) + \frac{X\hbar\omega_0}{2} \right) \quad (2.4)$$

voneinander separiert werden [48, 49]. Darin ist $E_T(T)$ die Temperaturabhängigkeit der thermischen Schwingungsenergie, die durch das Einstein-Modell

$$E_T(T) = \hbar\omega_0 \coth \left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \right) \quad (2.5)$$

dargestellt werden kann. In Gl. 2.3 bis Gl. 2.5 ist $\hbar\omega_0$ die effektive Energie des Einstein-Oszillators, E_O^0 der optische Bandabstand des ideal geordneten Systems sowie σ_0 und L_0 temperaturunabhängige, für das Deformationspotential charakteristische Parameter. Die statische Unordnung wird in Gl. 2.3 und Gl. 2.4 durch die dimensionslose Größe X repräsentiert. Im Fall des amorphen, wasserstoffhaltigen Siliciums a-Si:H geben diese Gleichungen die experimentellen Resultate gut wieder.

Die Temperaturabhängigkeit der Urbach-Energie und des optischen Bandabstandes eines synthetischen Quarzglases mit geringem OH-Gehalt (< 10 ppm) wurde in [44] über einen Temperaturbereich von 4 K bis etwa 2000 K untersucht. Unterhalb der Glasübergangstemperatur weisen beide Größen eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Dabei nimmt die Urbach-Energie mit steigender Temperatur zu, während der optische Bandabstand geringer wird. In diesem Temperaturbereich ist der Beitrag der thermischen Schwingungen zur strukturellen Unordnung größer als der Anteil der statischen Unordnung. Der

Parameter X ist für das untersuchte Quarzglas wesentlich kleiner ($X = 0,3$) als für amorphes Silicium ($X = 8$). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der Annahme, daß der Verlauf der Absorptionskante in Gläsern maßgeblich durch die eingefrorene statische Unordnung bestimmt ist. Zusätzlich wird gezeigt, daß die Urbach-Energie E_U und der optische Bandabstand E_O des untersuchten Quarzglases ($E_U = 0,075$ eV, $E_O = 8,52$ eV) und von kristallinem Quarz ($E_U = 0,05$ eV, $E_O = 8,75$ eV) bei $T = 298$ K näherungsweise gleich groß sind. Die Bandstruktur des Quarzglases ähnelt somit stark der des kristallinen SiO_2 [52]. Diese Resultate bestätigen die Aussage, daß sich die Absorptionskante von Quarzglas entsprechend der „kristallinen Form“ der Urbach-Regel verhält [52].

2.5 Veränderung der Absorptionskante durch Laserbestrahlung

Der strukturelle Zustand im amorphen Festkörper ist durch die beim Abkühlprozeß eingefrorene statische Unordnung bestimmt. Änderungen dieses Zustandes können nicht nur durch thermische Behandlungen, sondern auch durch Defekterzeugung mittels energiereicher UV-Laserstrahlung hervorgerufen werden (Abschnitt 2.2).

Hinsichtlich eines besseren Verständnisses der optischen Degradation hochreiner synthetischer Quarzgläser ist die Untersuchung des thermodynamisch metastabilen Systems $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ und seiner intrinsischen Defekte bzw. deren Precursoren unter dem Einfluß von Laserbestrahlung notwendig. Im thermodynamischen Sinn transformiert die Laserbestrahlung den Ausgangszustand des amorphen Systems $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ in einen energetisch höheren metastabilen Zustand, der in den Ausgangszustand oder in einen anderen metastabilen Zustand relaxieren kann. Mikroskopisch betrachtet führt die lokale Absorption von Laserphotonen zum Aufbrechen chemischer Bindungen und somit zu strukturellen Ordnungs-Unordnungsübergängen in der Glasmatrix [53].

Diese Veränderungen wirken sich auf die Form und Lage der Absorptionskante aus, deren Verlauf durch Gl. 2.1 und Gl. 2.2 mit den charakteristischen Parametern Urbach-Energie und optischer Bandabstand beschrieben werden kann. Aus diesem Grund können die Urbach-Energie und der optische Bandabstand als geeignete Parameter zur Charakterisierung der laserinduzierten Strukturänderungen in Gläsern angesehen werden. Aus der bisher zugänglichen Literatur sind solche Untersuchungen nicht bekannt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Spektroskopie an synthetischem Quarzglas im Vakuum-UV unter Puls laserbestrahlung dargestellt. Die Messung der Spektren erfolgt mittels eines Einstrahl-VUV-Spektrometers. Zur *in situ* - Spektrendetektion unter Puls laserbestrahlung werden spezielle Probenhalter und Blenden genutzt. Die Bestrahlung der Quarzglasproben erfolgt mit einem ArF-Laser, dessen Strahlprofil mit Hilfe einer Linsen anordnung geformt wird.

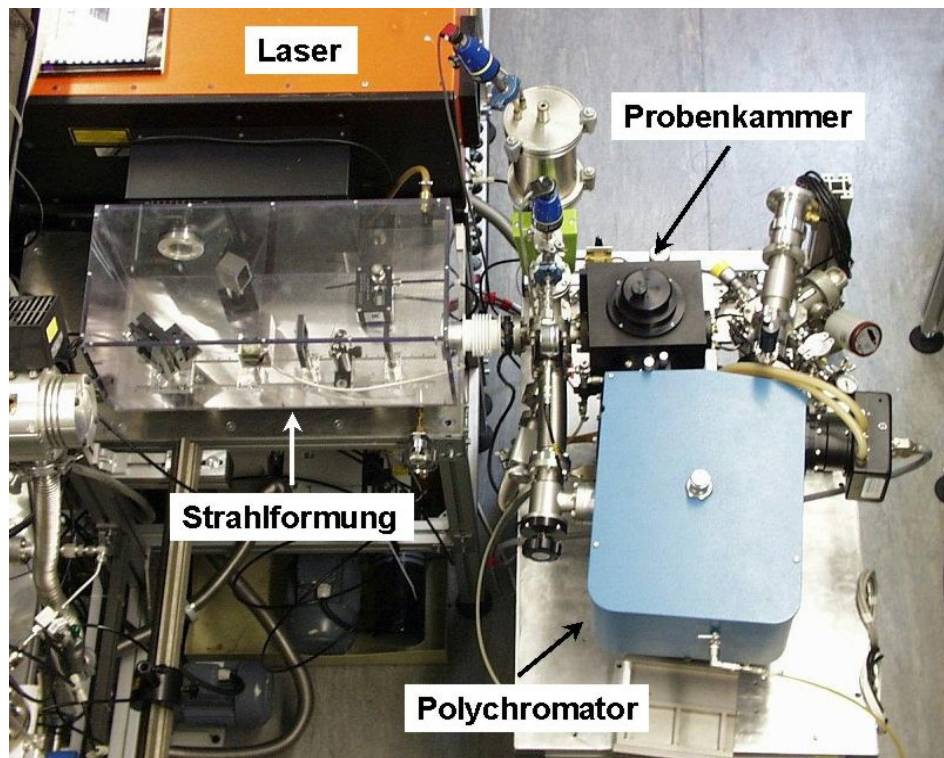


Abbildung 3.1: Meßplatz zur Vakuum-UV-Spektroskopie unter Puls laserbestrahlung.

3.1 Vakuum-UV-Spektrometer

Das eingesetzte Vakuum-UV-Spektrometer (VM 504, Acton Research Corp.) ist modular aus einer Probenkammer und einem Polychromator aufgebaut. Beide können durch eine vakuumdichte Klappe voneinander getrennt werden. Dadurch können die Proben in der Probenkammer bei gleichzeitig evakuiertem Polychromator gewechselt werden. Die Einkopplung des Laserstrahles in die Probenkammer wird durch seitliche Fensterflansche mit 5 mm starken, antireflexbeschichteten Fenstern aus synthetischem Quarzglas realisiert.

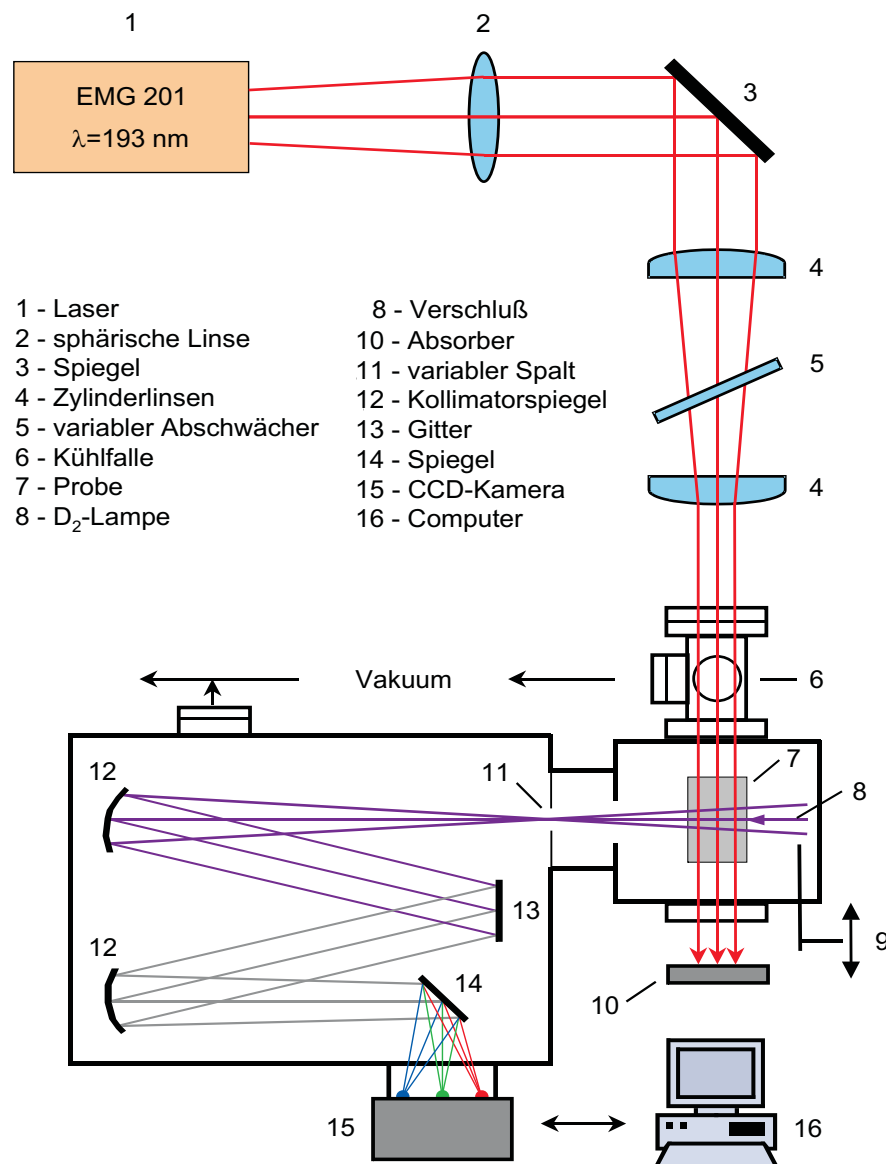


Abbildung 3.2: Schema des experimentellen Aufbaus zur Untersuchung von synthetischem Quarzglas im Vakuum-UV unter Puls laserbestrahlung.

3.1.1 Probenkammer und Polychromator

Als Lichtquelle wird eine Deuteriumlampe eingesetzt. Diese emittiert im Wellenlängenbereich von 115 nm bis 170 nm ein Linienspektrum und von 170 nm bis 370 nm ein Kontinuum. Das Emissionsspektrum der in den Experimenten verwendeten Deuteriumlampe ist in Abb. 3.3 im Wellenlängenbereich von 115 nm bis 220 nm dargestellt.

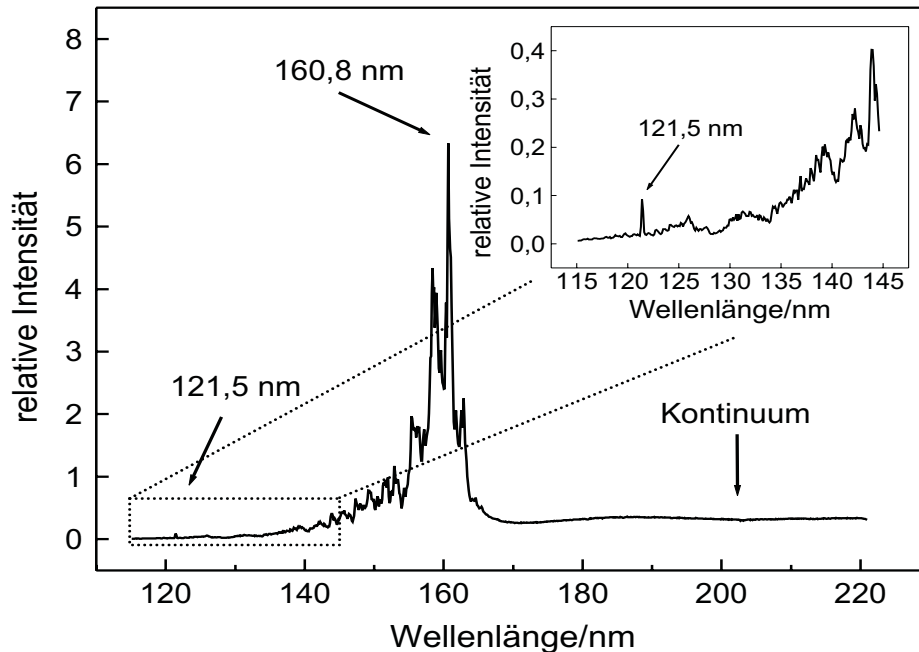


Abbildung 3.3: Emissionsspektrum der verwendeten Deuteriumlampe im Wellenlängenbereich von 115 nm bis 220 nm.

Der Aufbau zur Strahlführung und -formung des Lichtes der Deuteriumlampe in der Probenkammer ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Zur Reduzierung von Streulicht wird der emittierte Lichtkegel mittels einer Lochblende auf einen Durchmesser von 10 mm begrenzt. Der mechanische Verschluss wird nur während der Spektrendetektion geöffnet und verhindert bzw. minimiert Strahlungsschäden an den Proben. Anschließend wird das Licht der Deuteriumlampe mit Hilfe eines sphärischen Spiegels auf den Eintrittsspalt des Polychromators (20 mm Höhe \times 40 μm Breite) fokussiert.

Die rechteckige Geometrie (20 \times 20 \times 10 mm³) der zu untersuchenden Proben sowie die *in situ* - Spektrendetektion unter Puls laserbestrahlung erforderten spezielle Probenhalter (Abb. 3.5). Diese begrenzen das Licht der Deuteriumlampe am Ort der Probe auf ein rechteckiges Profil (4 \times 4 mm²) und definieren damit die räumliche Lage sowie die Größe des zu

untersuchenden Gebietes in den Proben. Im Gegensatz dazu erfolgt die Laserbestrahlung der Proben räumlich ungehindert und senkrecht zum Strahl der Deuteriumlampe.

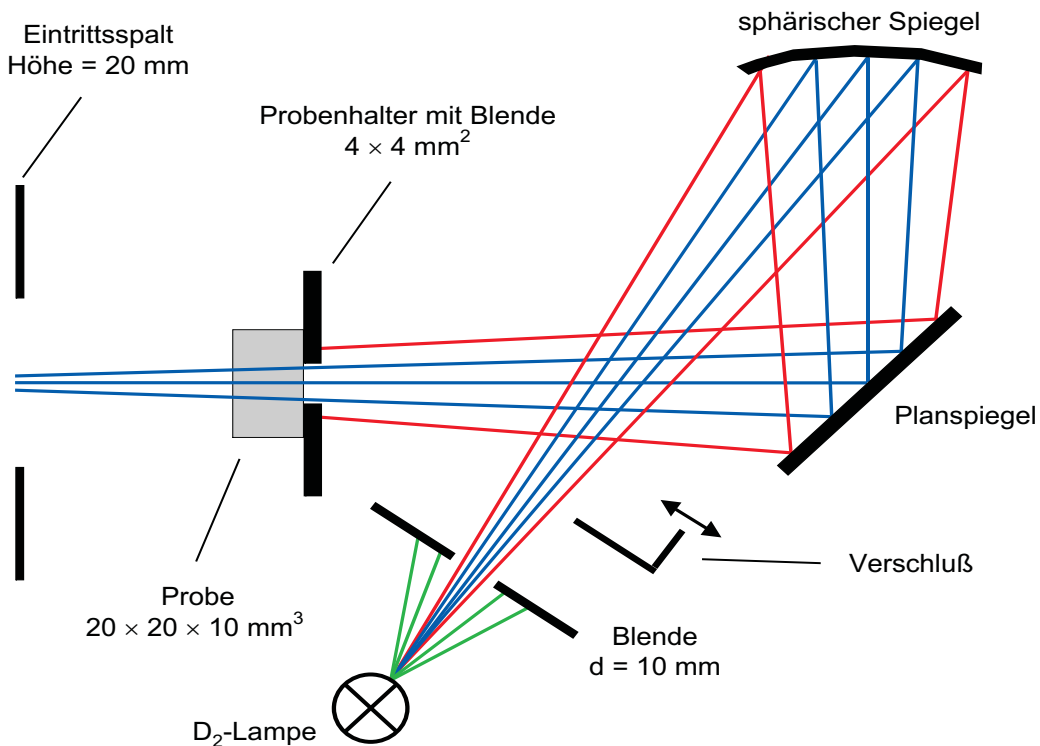


Abbildung 3.4: Schema der Strahlführung und -formung des Deuteriumlampenlichtes in der Probenkammer bis zum Eintrittsspalt (20 mm Höhe \times 40 μ m Breite) des Polychromators.

Die Einstrahlanordnung des VUV-Spektrometers erfordert zusätzlich zur Messung der Probentransmission eine Messung des Deuteriumlampenspektrums als Referenz. Die Aufnahme des Referenzspektrums erfolgt mit Hilfe einer Blende (4 \times 4 mm²). Die Probenhalter sowie die Blende zur Detektion des Referenzspektrums sind auf einem Probenrad angebracht, das in der Probenkammer arretiert wird. Eine vakuumdichte Drehdurchführung ermöglicht den Wechsel zwischen den Probenhaltern und der Blende in der evakuierten Probenkammer.

Die Spektren werden mit einem VUV-Polychromator analysiert und mit einer CCD-Kamera detektiert. Die Fokallänge des VUV-Polychromators beträgt 0,39 m und es kann zwischen drei Gittern mit 300 Linien/mm, 600 Linien/mm und 1200 Linien/mm gewählt werden. Damit werden Dispersionsgebiete von 212 nm, 107 nm und 54 nm registriert. Bei allen durchgeführten Experimenten wurde das Gitter mit 600 Linien/mm eingesetzt, um ein optimales Verhältnis zwischen der erreichten Auflösung und der Größe des Dispersions-

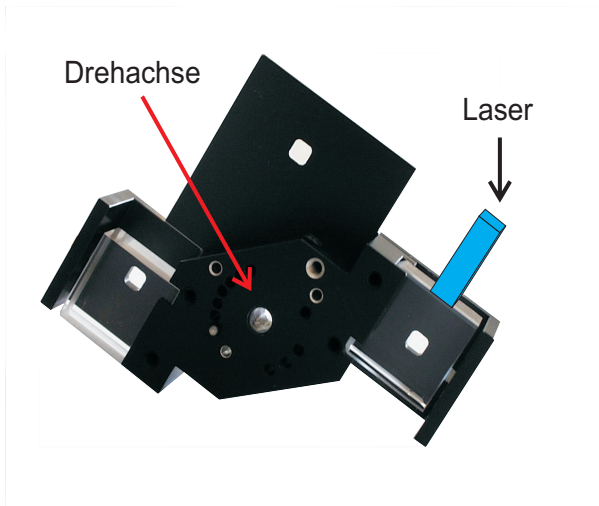


Abbildung 3.5: Probenrad mit den beiden Probenhaltern und der Blende für die Detektion des Referenzspektrums. Deutlich sind die Öffnungen zur Strahlbegrenzung der Deuteriumlampe zu erkennen.

gebietes zu realisieren. Bei der verwendeten Mittenwellenlänge von 170 nm erstreckt sich das Dispersionsgebiet des Gitters auf den Bereich von 116,5 nm bis 223,5 nm. Durch den Einsatz der CCD-Kamera (1024×256 Pixel) als Detektor wird die breitbandige Detektion der Spektren ermöglicht. Für die Ansteuerung der CCD-Kamera und die Datenerfassung wird das Meßprogramm 'WinSpec' (Fa.: S&I Spectroscopy & Imaging GmbH) eingesetzt.

3.1.2 Vakuumsystem

Das Vakuumsystem des Spektrometers besteht aus zwei Vakuumkammern (Probenkammer und Polychromator), die durch eine vakuumdichte Klappe voneinander getrennt werden können. Zur Evakuierung des Spektrometers und Aufrechterhaltung des Vakuums wird eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe eingesetzt. Dabei ist die vakuumdichte Klappe zwischen Probenkammer und Polychromator geöffnet. Zusätzlich sind beide Vakuumkammern durch einen Bypass miteinander verbunden. Beim Wechsel der Proben werden die Kammern durch Schließen der vakuumdichten Klappe sowie durch Absperren des Bypasses mit Hilfe eines Eckventils voneinander getrennt. Nach erfolgtem Probenwechsel wird die Probenkammer über einen separaten Bypass evakuiert. Die Messung des Druckes erfolgt im Feinvakuum mittels eines Wärmeleitungs-Vakuummeters (Thermovac TM 220, Leybold AG), während im Bereich des Hochvakuums ein Ionisations-Vakuummeter (Penningvac PM 310, Leybold AG) eingesetzt wird. Die Gassortenabhängigkeit der Meßröhren ist für die durchgeführten Experimenten nicht relevant und wird daher beim Ablesen der Druckwerte nicht berücksichtigt.

Zur Reduzierung möglicher Absorptionsverluste durch Restgase (z. B. aromatische Substanzen vom Pumpenöl) ist das vorhandene Vakuumsystem durch den Einbau einer Kühl-

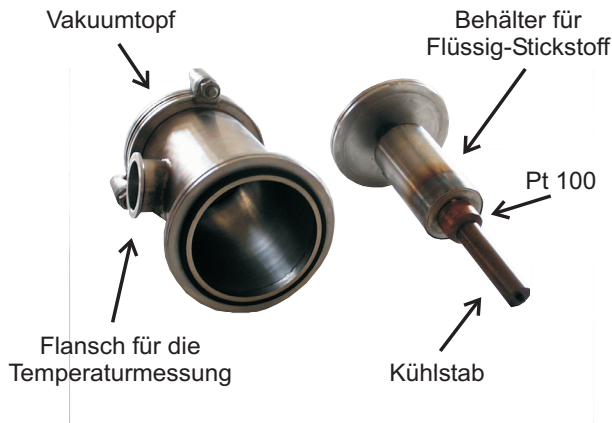


Abbildung 3.6: Kühlfalle zum Ausfrieren kondensierbarer Gase im Vakuum-system des Spektrometers.

falle (Abb. 3.6) ergänzt worden. Diese wird mit flüssigem Stickstoff ($T = 77 \text{ K}$) gekühlt, wodurch kondensierbare Teilchen auf der kalten Oberfläche des Kühlstabes ausfrieren. Der Kühlstab aus Kupfer ist mit dem Boden des Behälters für flüssigen Stickstoff verbunden. Die Temperatur des Kühlstabes wird mit einem Widerstandsthermometer (Pt 100) gemessen und beträgt $T = 100 \text{ K}$. Durch den Einsatz der Kühlfalle wird die Abpumpzeit bis zum Enddruck des Vakuumsystem ($5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) von etwa 10 auf zwei Stunden reduziert.

3.2 Laser und Laserstrahlführung

Die Bestrahlung der Quarzglasproben erfolgt mit einem Excimerlaser (EMG 201 MSC, Lambda Physik AG) der zur Erzeugung der Bestrahlungswellenlänge von 193 nm mit einer ArF-Gasmischung betrieben wird. Dabei beträgt die maximale Pulsenergie 300 mJ und die Pulsdauer 23 ns [54]. Der Laser wird mit einer Repetitionsrate von 50 Hz bei einer konstanten Pulsenergie von 100 mJ und Hochspannungen zwischen 19 und 23 kV betrieben. Das Strahlprofil des Lasers ist rechteckig (22 mm Breite \times 7 mm Höhe) und wird zur Bestrahlung der Proben mit einer Abbildungsoptik geformt. Diese wird in den Strahlweg von ca. $1,5 \text{ m}$ Länge eingebaut (Abb. 3.2) und besteht aus einer sphärischen Linse ($f = 2000 \text{ mm}$) direkt hinter dem Resonatorausgang des Lasers sowie einem Teleskop aus zwei Zylinderlinsen ($f_1 = 290 \text{ mm}$, $f_2 = -104 \text{ mm}$, in horizontaler Richtung) aus antireflexbeschichtetem synthetischem Quarzglas. Damit ergeben sich am Probenort ein rechteckiges Strahlprofil (9 mm Breite \times 5 mm Höhe) sowie eine Fluenz von 220 mJ/cm^2 . Die Fluenz kann bei Bedarf mit Hilfe einer variablen Abschwächerplatte aus beschichtetem synthetischem Quarzglas variiert werden, die zwischen den Zylinderlinsen eingebaut wird. Die mit Hilfe des verwendeten optischen Aufbaus realisierte Überlagerung

der Strahlen von Deuteriumlampe und Laser in den Proben ist in Abb. 3.7 dargestellt.

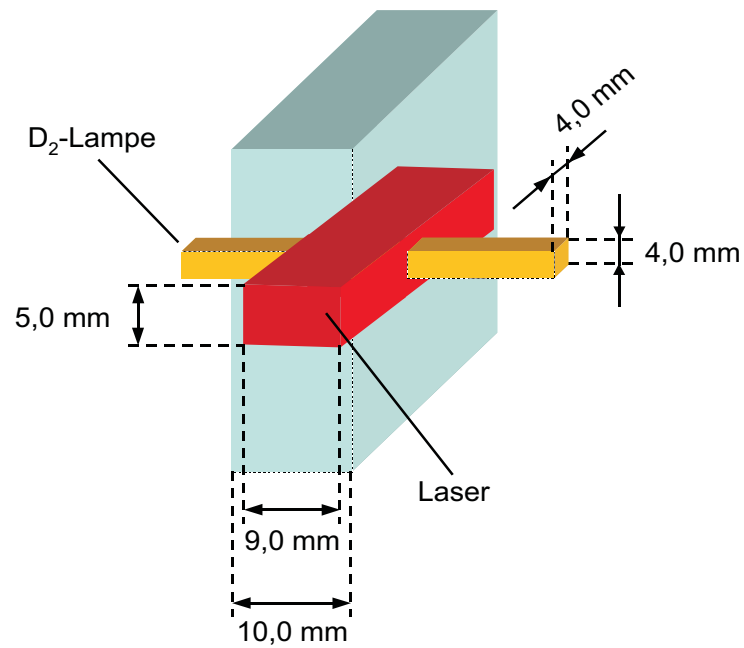


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Strahlenüberlagerung von Deuteriumlampe und Laser in der Probe.

Der gesamte optische Aufbau zur Strahlformung ist wegen der O₂-Absorption eingehaust und wird mit Stickstoff gespült. Der notwendige Stickstoffdurchfluß wird durch Messung der Ozonkonzentration mittels eines Ozonsensors kontrolliert und geregelt.

Kapitel 4

Angewendete Methoden

Dieses Kapitel behandelt die angewendeten Methoden zur Durchführung und Auswertung der Experimente. Im ersten Abschnitt wird die Datenaufbereitung zur Bestimmung von Reintransmission und Absorptionskoeffizient behandelt. Danach werden die experimentellen Bedingungen der *in situ* - Transmissionsspektrenaufnahme unter Puls laserbestrahlung beschrieben. Zum Abschluß wird die Bestimmung von Urbach-Energie und Bandabstand behandelt.

4.1 Ermittlung des Transmissionsspektrums

Die Proben aus synthetischem Quarzglas werden mit Ethanol (Reinheit: 99,9 %) gereinigt und in die Probenkammer eingesetzt. Anschließend wird das VUV-Spektrometer auf einen Enddruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert.

Die wellenlängenabhängige Transmission $Tr(\lambda)$ berechnet sich als Quotient aus der transmittierten Intensität $I_t(\lambda)$ und der Intensität des Referenzstrahles $I_0(\lambda)$:

$$Tr(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.1)$$

Die Einstrahlanordnung des VUV-Spektrometers erfordert dafür separate Messungen der Probentransmission $I_t(\lambda)$ sowie des Deuteriumlampenspektrums $I_0(\lambda)$, wobei der Deuteriumlampenstrahl mit und ohne Probe durch verschiedene Blenden begrenzt wird. Die Transmission der verwendeten Probenhalterblenden relativ zur Blende für die Aufnahme des Referenzspektrums bei identischen experimentellen Bedingungen (Druck, Spaltöffnung) ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Die Transmission zeigt in diesen Aufnahmen für beide Probenhalter eine Differenz von 2,0 % bzw. 3,4 % zum erwarteten Wert von 100 %, die auf geringfügige Abweichungen der Blendenabmessungen zurückzuführen ist.

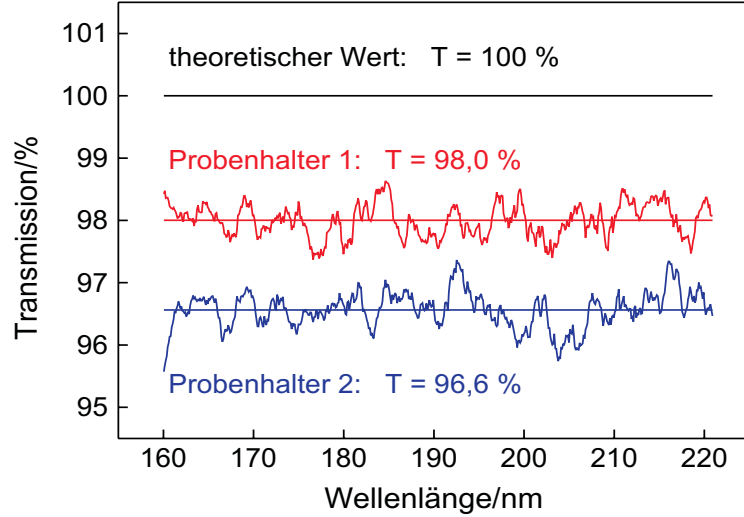


Abbildung 4.1: Relative Transmission der Probenhalterblenden sowie deren Mittelwert im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 220 nm

Die unterschiedliche Transmission der Blenden i erfordert einen Korrekturfaktor k_i in Gl. 4.1. Der Korrekturfaktor k_i wurde bestimmt, indem mit jeder Blende 15 Deuteriumlampenspektren aufgezeichnet und die relative Transmission sowie deren Mittelwert im Wellenlängenbereich von 160 nm bis 220 nm berechnet wurden. Der Korrekturfaktor k_i ergibt sich als das arithmetische Mittel der relativen Transmissionsmittelwerte. Damit ergibt sich für die Bestimmung der Transmissionsspektren die Gleichung

$$Tr(\lambda) = \frac{1}{k_i} \cdot \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.2)$$

mit $k_1 = 0,97810$ für Probenhalter 1 sowie $k_2 = 0,97018$ für Probenhalter 2.

4.2 Bestimmung von Reintransmission und Absorptionskoeffizient

Die Intensität des Deuteriumlampenlichtes wird durch Absorption und Streuung beim Probendurchgang sowie Reflexion an den Probenoberflächen verringert. Bei vernachlässig-

barer Streuung läßt sich die Reintransmission $Tr_i(\lambda)$ bestimmen:

$$Tr_i(\lambda) = \frac{Tr(\lambda)}{(1 - R(\lambda))^2} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad (4.3)$$

Die Reflektivität $R(\lambda)$ ergibt sich aus den Brechungsindizes $n(\lambda)$ aus der Literatur [55]:

$$R(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (4.4)$$

In Abb. 4.2 ist die Dispersionskurve von synthetischem Quarzglas im Wellenlängenbereich von 117 nm bis 240 nm dargestellt. Zur Berechnung der Reflektivität $R(\lambda)$ wurde die Dispersionskurve im Wellenlängenbereich von 124 nm bis 240 nm durch eine Sellmeier-Formel dargestellt, deren Parameter A (1,31243), B (1,84385), C (-5,42087) und D (7,72368) bestimmt wurden:

$$n(\lambda) = A + \left(\frac{B}{\lambda^2}\right) \cdot 10^4 + \left(\frac{C}{\lambda^4}\right) \cdot 10^8 + \left(\frac{D}{\lambda^6}\right) \cdot 10^{12} \quad (4.5)$$

Durch Anwendung von Gl. 4.5 wurden die Brechungsindizes für die bei den Transmissionsmessungen aufgezeichneten Wellenlängen und daraus resultierend die Reflektivität nach Gl. 4.4 berechnet (Abb. 4.2).

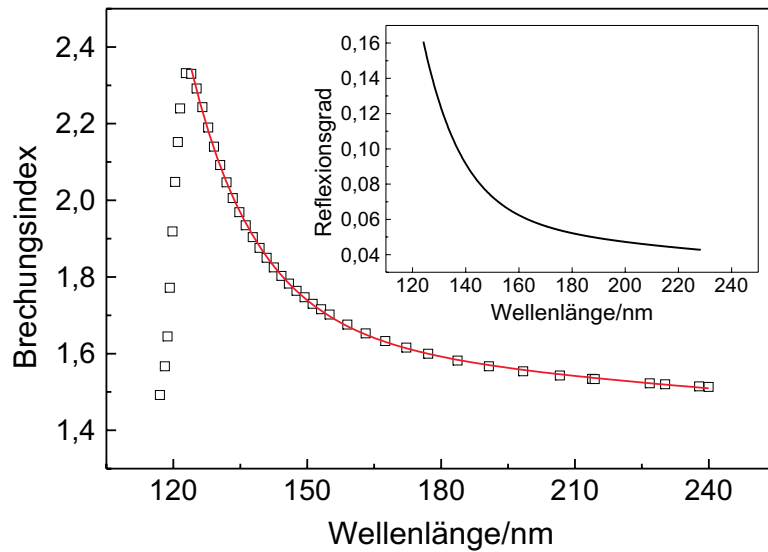


Abbildung 4.2: Dispersionskurve von Quarzglas im Wellenlängenbereich von 117 nm bis 240 nm [55] sowie daraus abgeleiteter Reflexionsgrad (124 nm bis 228 nm)

Aus der Reintransmission $Tr_i(\lambda)$ wurde nach Gl. 4.3 der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ berechnet, wobei d die Dicke der untersuchten Proben ist. Die Berechnung der Reintransmission $Tr_i(\lambda)$ und des Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$ wurde mit einem in Turbo Pascal geschriebenen Auswerteprogramm durchgeführt [56].

4.3 Untersuchung der Lichtalterung und -ausheilung

Die Bestrahlung der Quarzglasproben erfolgt mit insgesamt $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen, wobei vor der Bestrahlung und nach jeweils $4 \cdot 10^4$ Laserpulsen ein Transmissionsspektrum aufgenommen wird. Dafür wird der Laserstrahl mit Hilfe des mechanischen Verschlusses unterbrochen (≤ 10 s), um eine Beeinflussung der Spektren durch Laserstreulicht zu verhindern. Während der Laserbestrahlung wird das Eindringen von Streulicht in den Polychromator durch Schließen der vakuumdichten Klappe verhindert.

Die Gesamtbestrahlung wird in drei Phasen mit jeweils $3,6 \cdot 10^5$ Laserpulsen unterteilt, um das Ausheilverhalten der Proben zu drei verschiedenen Zeitpunkten der Laserbestrahlung zu untersuchen. Die Zeit zwischen den Bestrahlungsphasen beträgt 22 Stunden. Das Ausheilverhalten nach Beendigung der Laserbestrahlung läßt sich unterteilen in

- **Kurzzeitausheilung** in 2 s bis 256 s nach der Laserbestrahlung. Die Spektrenaufnahme erfolgt durch eine automatische Routine, wobei die Zeitabstände mit Hilfe einer geometrischen Reihe der Form 2^n ($n = 1, 2, \dots, 8$) berechnet werden.
- **Langzeitausheilung** bis 60 Minuten nach der Laserbestrahlung, in der die Spektrenaufnahme im Abstand von 10 Minuten erfolgt. Zusätzlich wird nach 22 Stunden Ausheilzeit vor der nächsten Bestrahlungsphase ein Spektrum aufgenommen.

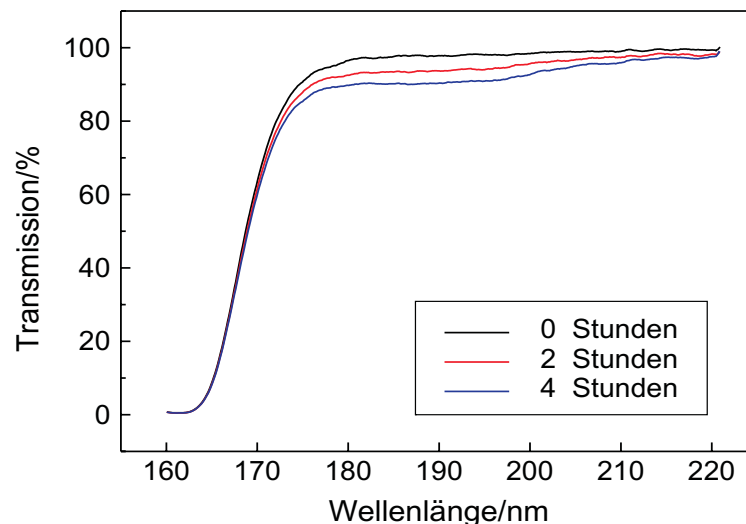


Abbildung 4.3: Abnahme der Transmission einer Quarzglasprobe durch Bestrahlung mit der Deuteriumlampe in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

Während des gesamten Experimentes (Laserbestrahlung und Ausheilung) wird der Verschuß der Deuteriumlampe zur Probenkammer nur zur Spektrenaufnahme geöffnet, wodurch Strahlungsschäden an den Proben verhindert bzw. minimiert werden. Der Einfluß des Deuteriumlampenlichtes auf die Transmissionsspektren wird in Abb. 4.3 gezeigt und in [57] bestätigt.

Die Laserbestrahlung führt aufgrund der Absorption von Laserenergie zu einer Erwärmung der Proben. Zur Evaluierung dieses Effektes wurde der Temperaturverlauf in einer ausgewählten Probe während der Bestrahlung mit $3,6 \cdot 10^5$ Laserpulsen (220 mJ/cm^2 , 50 Hz) sowie der anschließenden Ausheilphase von 60 Minuten mittels eines Widerstandsthermometers (Pt 100) gemessen (Abb. 4.4).

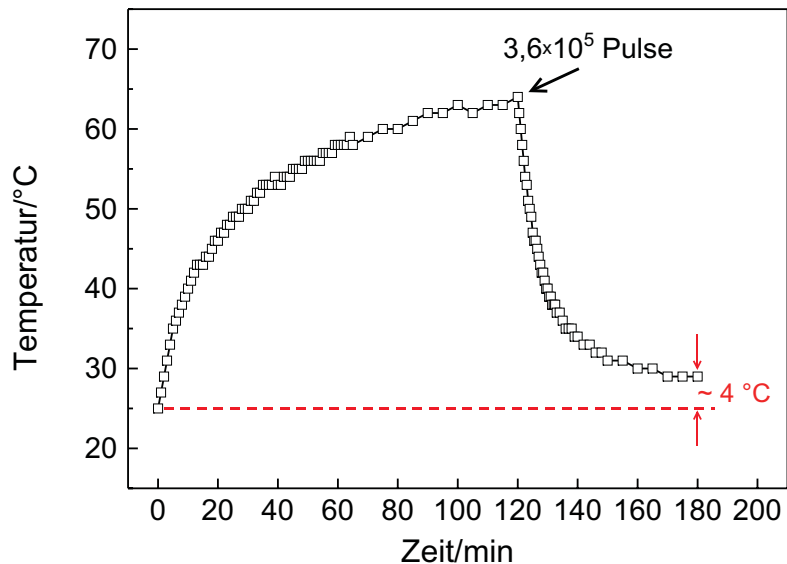


Abbildung 4.4: Temperaturverlauf in einer Probe bei der Bestrahlung mit $3,6 \cdot 10^5$ Laserpulsen sowie während der anschließenden Ausheilphase von 60 Minuten

Um eine mögliche Beeinflussung des Meßprozesses durch direkte Bestrahlung des Thermometers zu vermeiden, erfolgte die Messung der Temperatur außerhalb des Bestrahlungsgebietes in Richtung der Kontaktfläche von Probe und Probenhalter (Abb. 4.5).

Der Temperaturverlauf während der Laserbestrahlung wurde durch eine Exponentialfunktion dargestellt. Daraus wurde ein sich einstellender, zeitlich konstanter Temperaturwert von 65°C berechnet. Zur Abschätzung des stationären Temperaturwertes im Bestrahlungsgebiet wurde eine eindimensionale Wärmeleitung in Richtung der Kontaktfläche von Probe und Probenhalter sowie eine Probentemperatur von 25°C an der Kontaktfläche an-

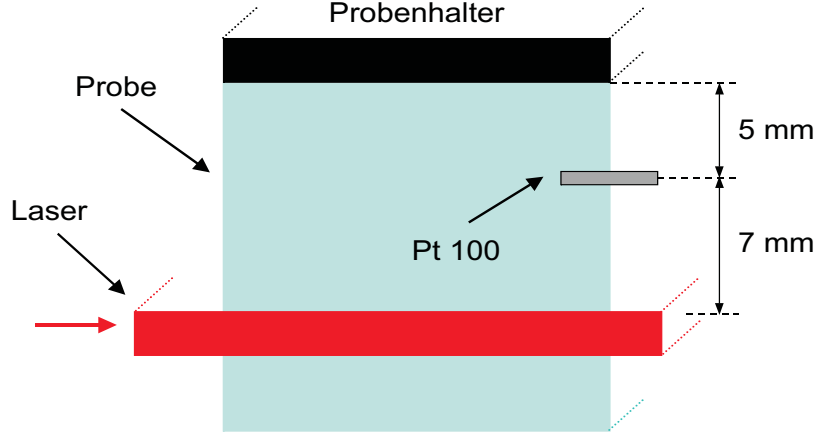


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Anordnung des Widerstandsthermometers (Pt 100) zur Bestimmung der laserinduzierten Erwärmung der Probe

genommen. Damit ergibt sich der stationäre Temperaturwert im Bestrahlungsgebiet aus der linearen Beziehung zwischen der Temperatur T und dem Abstand x zur Wärmequelle zu etwa 120°C ($\Delta T = 95^\circ\text{C}$).

4.4 Bestimmung der Urbach-Energie von Quarzglas

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$ von synthetischem Quarzglas lässt sich im Bereich des exponentiellen Verlaufes der Absorptionskante (Urbach-Bereich) durch die „kristalline“ Form der Urbach-Regel darstellen [52]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right) \quad (4.6)$$

In Gl. 4.6 sind α_0 , σ und E_0 Materialparameter. Aus der logarithmischen Form

$$\ln \alpha = \left(\ln \alpha_0 - E_0 \frac{\sigma}{kT}\right) + \frac{h\nu\sigma}{kT} = \text{const.} + \frac{h\nu}{E_U} \quad (4.7)$$

von Gl. 4.6 und im Fall konstanter Temperatur ergibt sich die Urbach-Energie aus der linearen Beziehung zwischen $\ln \alpha$ und $h\nu$ (Abb. 4.6):

$$E_U = \frac{kT}{\sigma} = \left(\frac{d \ln \alpha}{d h\nu}\right)^{-1} \quad (4.8)$$

Zur Bestimmung des inversen Anstieges wird der Energiebereich von 6,8 eV bis 7,8 eV in k Intervalle mit jeweils $n = 20$ Datenpunkten ($\approx 0,08$ eV) unterteilt. Die Mitte des k -ten Intervalls wird mit Hilfe einer Reihe der Form $k \cdot n/2$ ($k = 1, 2, \dots$) berechnet, wodurch

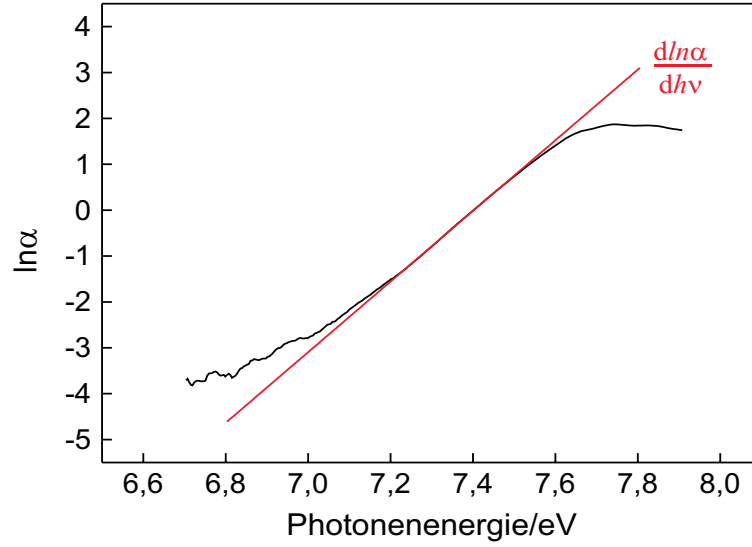


Abbildung 4.6: Darstellung von $\ln \alpha$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ zur Bestimmung der Urbach-Energie von synthetischem Quarzglas

eine Überlagerung der Teilintervalle k und $k + 1$ von 50 % realisiert wird. Anschließend wird der inverse Anstieg E_k für jedes Intervall k berechnet (Abb. 4.7).

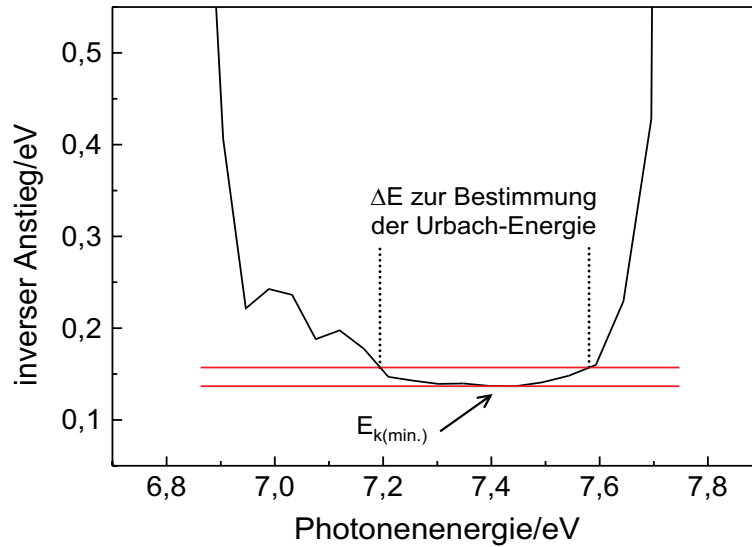


Abbildung 4.7: Inverser Anstieg der Absorptionskante und Mittelungsintervall ΔE zur Bestimmung der Urbach-Energie von synthetischem Quarzglas

Die in Abb. 4.7 dargestellten inversen Anstiege E_k sind im Bereich von 7,2 eV bis 7,6 eV annähernd konstant. Aus diesem Grund wird die Urbach-Energie E_U als das arithmetische Mittel der inversen Anstiege E_k bestimmt, für die

$$E_{k(\min)} \leq E_k \leq E_{k(\min)} + m \cdot E_{k(\min)} \quad (4.9)$$

gilt, wobei $E_{k(min)}$ der Minimalwert der inversen Anstiege E_k ist. Als Nebenbedingung wird vorausgesetzt, daß der Kurvenverlauf der inversen Anstiege E_k , ausgehend von $E_{k(min)}$, im Mittelungsintervall ΔE (Abb. 4.7) stetig ist. Zur Bestimmung des Faktors m wurde die Urbach-Energie E_U einer ausgewählten Probe während der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ Laserpulsen unter Variation von m ($m = 0, \dots, 0,3$ mit $\Delta m = 0,05$) ermittelt.

Die Absolutwerte der Urbach-Energie E_U steigen durch die mit zunehmendem Faktor m bedingte Vergrößerung des Mittelungsintervalls an, wobei die mit $m = 0,15$ ermittelten Kurven i. a. geringere Schwankungen in ihrem Verlauf aufweisen als die mit $m < 0,15$ und $m > 0,15$ ermittelten Kurven (Abb. 4.8).

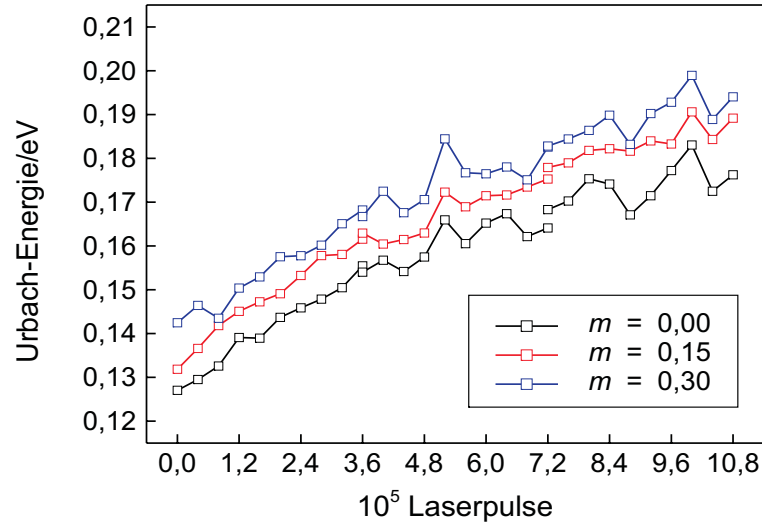


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Absolutwerte der Urbach-Energie E_U von der Größe des Faktors m ($m = 0, 0,15$ und $0,3$) zur Berechnung des Mittelungsintervalls

Die Schwankungen im Kurvenverlauf bei der Auswertung mit $m < 0,15$ werden durch die Mittelwertbildung mit einer geringen Anzahl von Werten E_k hervorgerufen, wodurch experimentelle Schwankungen einen größeren Einfluß auf die ermittelten Absolutwerte der Urbach-Energie E_U besitzen. Im Gegensatz dazu lassen sich die Schwankungen im Kurvenverlauf bei der Auswertung mit $m > 0,15$ damit erklären, daß die Mittelwertbildung mit Werten von E_k erfolgt, die nicht mehr im exponentiell verlaufenden Bereich der Absorptionskante liegen. Außerdem weisen die mit $m = 0,1, 0,15$ und $0,2$ bestimmten Absolutwerte der Urbach-Energie E_U nur geringe Unterschiede auf (Abb. 4.9). Aus diesem Grund und wegen der geringen Schwankungen im Kurvenverlauf wird in Gl. 4.9 der

Faktor $m = 0,15$ verwendet. Zur Bestimmung der Urbach-Energie E_U wurde ein in Turbo Pascal geschriebenes Auswerteprogramm eingesetzt [58].

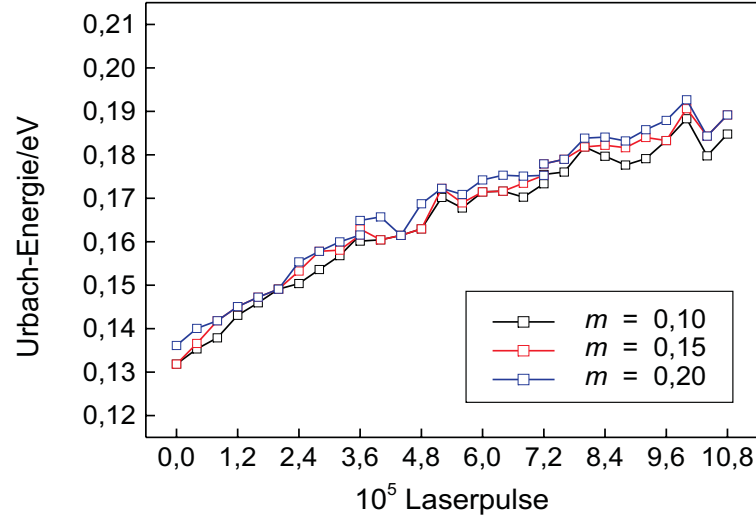


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Absolutwerte der Urbach-Energie E_U von der Größe des Faktors m ($m = 0,1, 0,15$ und $0,2$) zur Berechnung des Mittelungsintervalls

4.5 Bestimmung des Bandabstandes von Quarzglas

Mit zunehmender Photonenenergie $h\nu$ geht der exponentiell verlaufende Bereich $\alpha(h\nu)$ der Absorptionskante von synthetischem Quarzglas in einen Bereich über (Tauc-Bereich), in dem sich der Absorptionskoeffizient $\alpha(h\nu)$ durch ein Potenzgesetz der Form

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_O)^2/h\nu \quad (4.10)$$

darstellen läßt [44]. Die optische Bandlücke E_O läßt sich experimentell aus der linearen Beziehung zwischen $\alpha^{1/2}$ und der Photonenenergie $h\nu$ (Tauc-Plot-Analyse) als Achsenabschnitt der Abszisse ermitteln (Abb. 4.10). Bei der Geradenapproximation zur Bestimmung des Bandabstandes E_O wird angenommen, daß die niederenergetische Grenze des Tauc-Bereiches E_{TB} mit der hochenergetischen Grenze des Urbach-Bereiches E_{UB} identisch ist (Abb. 4.10). Die hochenergetische Grenze des Tauc-Bereiches wird, ausgehend von Photonenenergien außerhalb des Gültigkeitsbereiches von Gl. 4.10, schrittweise zu niedrigen Energien verschoben, bis die Standardabweichung σ für die Geradenanpassung unter 0,009 liegt.

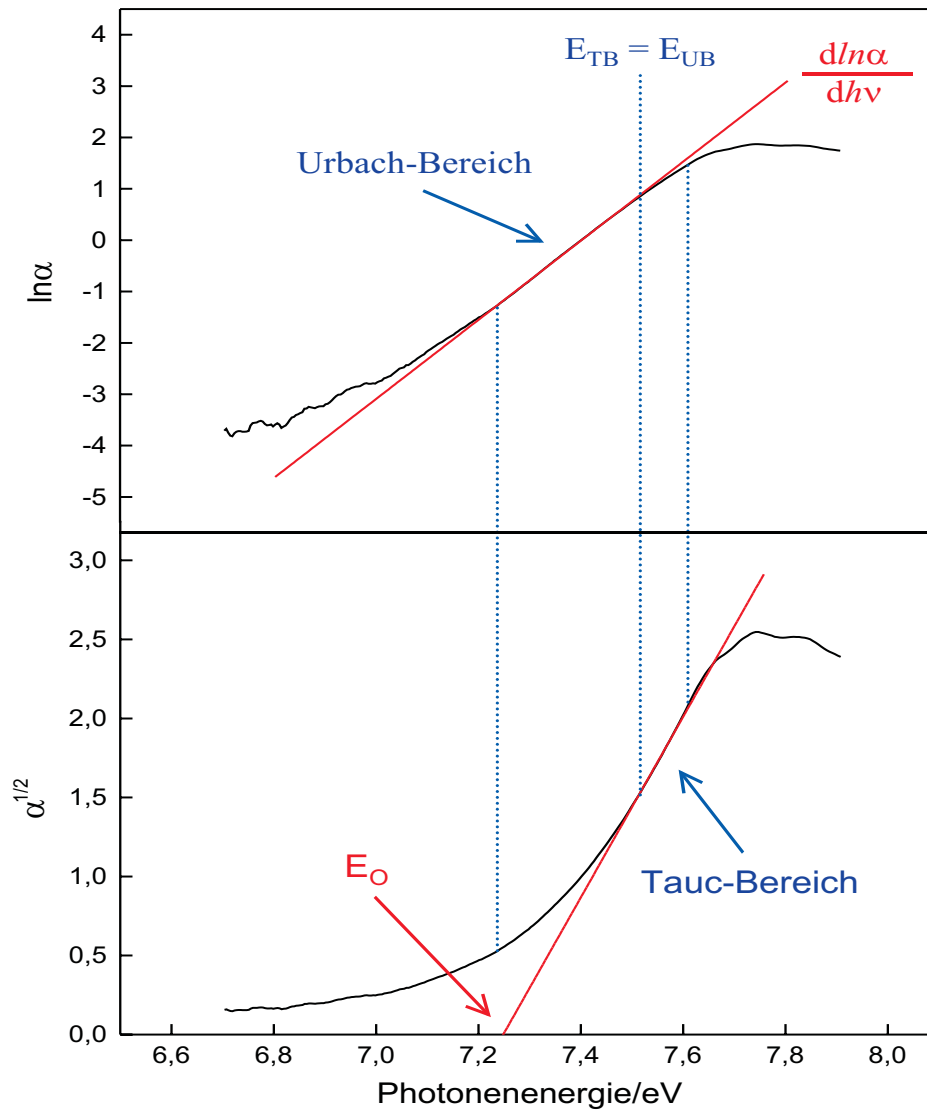


Abbildung 4.10: Darstellung von $\ln \alpha$ und $\alpha^{1/2}$ in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$ zur Bestimmung der Urbach-Energie E_U und des optischen Bandabstandes E_O von synthetischem Quarzglas

Kapitel 5

Darstellung der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Vakuum-UV-Spektroskopie an synthetischem Quarzglas unter ArF-Pulslaserbestrahlung sowie während der anschließenden Ausheilphasen dargestellt. Im ersten Abschnitt wird auf die Probenauswahl und die dafür eingesetzten Verfahren der laserinduzierten Fluoreszenz sowie der UV-Ramanspektroskopie eingegangen. Danach wird die Korrelation zwischen Absorptionskoeffizient und Fluoreszenzeigenschaften sowie dessen Abhängigkeit von der Laserfluenz behandelt. Zum Abschluß wird der zeitliche Verlauf von Urbach-Energie und optischem Bandabstand dargestellt.

5.1 Auswahl der Proben

Für lithographische Anwendungen mit KrF- und ArF-Laserbestrahlung werden synthetische Quarzgläser mit einem OH-Gehalt zwischen 800 ppm und 1200 ppm als optische Materialien eingesetzt. Ein Vertreter dieser Quarzgläser ist das Glas Schott MLTMQ mit einem OH-Gehalt von ca. 1200 ppm, das in fünf verschiedenen Qualitätsstufen verfügbar ist [59]. Die Experimente wurden an Gläsern dieses Typs der Qualitätsstufe „Excimer grade“ durchgeführt, deren Reintransmission bei einer Probendicke von 10 mm und einer Wellenlänge von 193 nm größer als 97 % ist [59].

Die Wechselwirkung zwischen UV-Laserstrahlung und synthetischen Quarzgläsern mit hohem OH-Gehalt führt zur Ausbildung einer charakteristischen Fluoreszenzbande bei einer Wellenlänge von 650 nm (Abb. 5.1), die mit der Bildung von NBOH-Defektzentren korreliert ist [60, 61]. Die Fluoreszenzanregung erfolgte mit einem KrF-Laser (248 nm)

bei einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer Fluenz von 300 mJ/cm^2 . Bei diesen experimentellen Bedingungen erreicht das Fluoreszenzsignal nach der Bestrahlung mit 2000 Laserpulsen einen stationären Wert. Dieser zeigt eine quadratische Abhängigkeit von der eingestrahlten Fluenz (Zweiphotonenprozeß) und ist proportional zur Repetitionsrate [61]. Das stationäre Fluoreszenzsignal wurde über 100 Spektren akkumuliert und anschließend im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Damit ist der Nachweis weiterer Fluoreszenzen in diesem Spektralbereich möglich (Abb. 5.1).

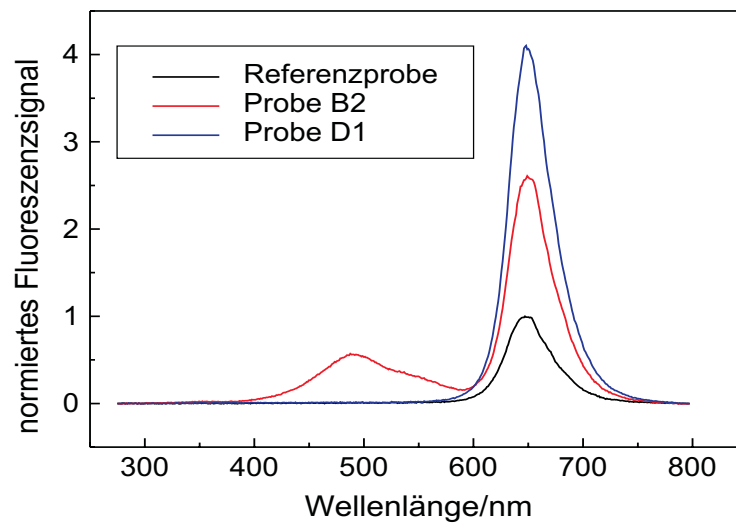


Abbildung 5.1: Fluoreszenzspektren von synthetischen Quarzgläsern im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm bei Anregung mit dem KrF-Laser. Die Fluoreszenzsignale sind auf die Intensität des Referenzprobensignales normiert.

Die Messung der laserinduzierten Fluoreszenz ist eine etablierte Methode zur Charakterisierung der Laserlichtstabilität von synthetischem Quarzglas [61–63] und wurde deshalb bei der Auswahl der zu untersuchenden Proben eingesetzt. Dafür werden die stationären Fluoreszenzsignale S_P bei 650 nm mit dem Signal einer Referenzprobe S_R verglichen. Das Verhältnis S_P/S_R wird als LIF-Wert bezeichnet [61] und ist ein Maß für die Laserlichtstabilität, die mit wachsendem LIF-Wert geringer wird [64].

Die laserinduzierte Fluoreszenz kann auch durch Bestrahlung mit einem ArF-Laser bei einer Wellenlänge von 193 nm angeregt werden. Die dabei erhaltenen LIF-Werte können mittels einer linearen Beziehung in die LIF-Werte bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm umgerechnet werden [64].

Die laserinduzierte Defektbildung und -ausheilung in synthetischen Quarzgläsern ist ein komplexer Prozeß, der maßgeblich durch molekularen Wasserstoff beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurde der H_2 -Gehalt der zu untersuchenden Proben mittels gepulster UV-Laser-Ramanspektroskopie bestimmt. In Abb. 5.2 ist das Raman-Spektrum eines synthetischen Quarzglasess dargestellt.

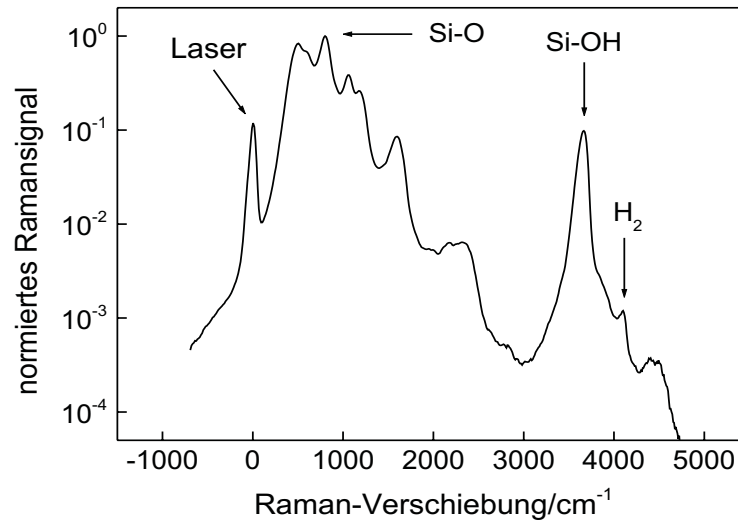


Abbildung 5.2: Raman-Spektrum eines synthetischen Quarzglasess bei Anregung mit dem KrF-Laser. Das Raman-Spektrum wurde auf das Maximum der Si-O-Bande normiert.

Die Bande des H_2 -Moleküls ist bei einer Raman-Verschiebung von etwa 4100 cm^{-1} zu erkennen. Die Bestimmung des H_2 -Gehaltes aus den Raman-Spektren erfolgt durch einen Vergleich der Intensitäten der H_2 -Bande und der Si-O-Bande bei 800 cm^{-1} [65]. Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffgehaltes erfolgt durch den Vergleich des normierten Raman-Signales der Proben mit dem Signal eines definiert mit Wasserstoff beladenen Quarzglasstäbchens mit hohem OH-Gehalt als Referenz [66] und wurde mit Hilfe eines in Turbo Pascal geschriebenen Auswertprogramms durchgeführt [67].

Die Anregung des Raman-Signales erfolgte mit einem KrF-Laser bei einer Fluenz von 600 mJ/cm^2 und einer Repetitionsrate von 10 Hz. Bei der Detektion wurden die von 100 aufeinanderfolgenden Laserpulsen erzeugten Spektren akkumuliert. Mit diesem Verfahren beträgt die Nachweisgrenze für den H_2 -Gehalt etwa $5 \cdot 10^{17}\text{ Moleküle/cm}^3$ [64]. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Wellenlängenbereich von 245 nm bis 285 nm mittels einer CCD-Kamera.

Die untersuchten Proben sind in Tab. 5.1 mit ihren LIF-Werten, Wasserstoffgehalten sowie

Reintransmissionen Tr bei 193 nm vor der Laserbestrahlung aufgelistet. Die LIF-Werte für die Anregung mit dem ArF-Laser ($LIF_{193\text{ nm}}$) wurden mittels der in [64] angegebenen Beziehung aus den LIF-Werten für die Anregung mit dem KrF-Laser ($LIF_{248\text{ nm}}$) berechnet.

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der untersuchten Proben mit den LIF-Werten, Wasserstoffgehalten sowie Reintransmissionen Tr bei 193 nm vor der Laserbestrahlung

Probe	$LIF_{248\text{ nm}}$	$LIF_{193\text{ nm}}$	H_2 -Gehalt / cm^{-3}	$Tr_{193\text{ nm}}$ / %
A1	1,5	1,1	$2,5 \cdot 10^{18}$	96,7
A2	1,6	1,2	$2,4 \cdot 10^{18}$	97,6
B1	2,6	1,4	$2,2 \cdot 10^{18}$	98,4
B2	2,4	1,4	$2,3 \cdot 10^{18}$	99,4
D1	4,6	2,0	$2,0 \cdot 10^{18}$	96,9
D2	4,5	2,0	$2,0 \cdot 10^{18}$	97,3
D3	4,5	2,0	$2,1 \cdot 10^{18}$	97,8
Y1	Glas SU 300 (Heraeus), OH-Gehalt < 1 ppm			94,5

5.2 Absorptionsspektren

In diesem Teil des Kapitels werden die Absorptionsspektren der untersuchten synthetischen Quarzglasproben unter ArF-Laserbestrahlung sowie während der anschließenden Ausheilphasen dargestellt. Die Absorptionsspektren aller Proben weisen während der Laserbestrahlung im niederenergetischen Bereich ($h\nu < 7\text{ eV}$) eine Zunahme der Absorption auf. Diese ist in den Proben mit hohem OH-Gehalt (Abb. 5.3 bis Abb. 5.9) deutlich schwächer ausgeprägt als in der Probe mit geringem OH-Gehalt (Abb. 5.10). In den anschließenden Ausheilphasen ist für alle Proben keine signifikante Änderung der Absorption zu erkennen. Im Bereich der Absorptionskante ($h\nu > 7\text{ eV}$) nimmt die Absorption der untersuchten Proben stark zu. Die Absorptionskante verschiebt sich durch die Laserbestrahlung zu kleineren Photonenenergien, während in den anschließenden Ausheilphasen eine Verschiebung zu höheren Photonenenergien zu erkennen ist. Die Verschiebung der Absorptionskante während der Bestrahlungs- und Ausheilphasen ist in den Proben mit hohem OH-Gehalt schwächer ausgeprägt als in der Probe mit geringem OH-Gehalt.

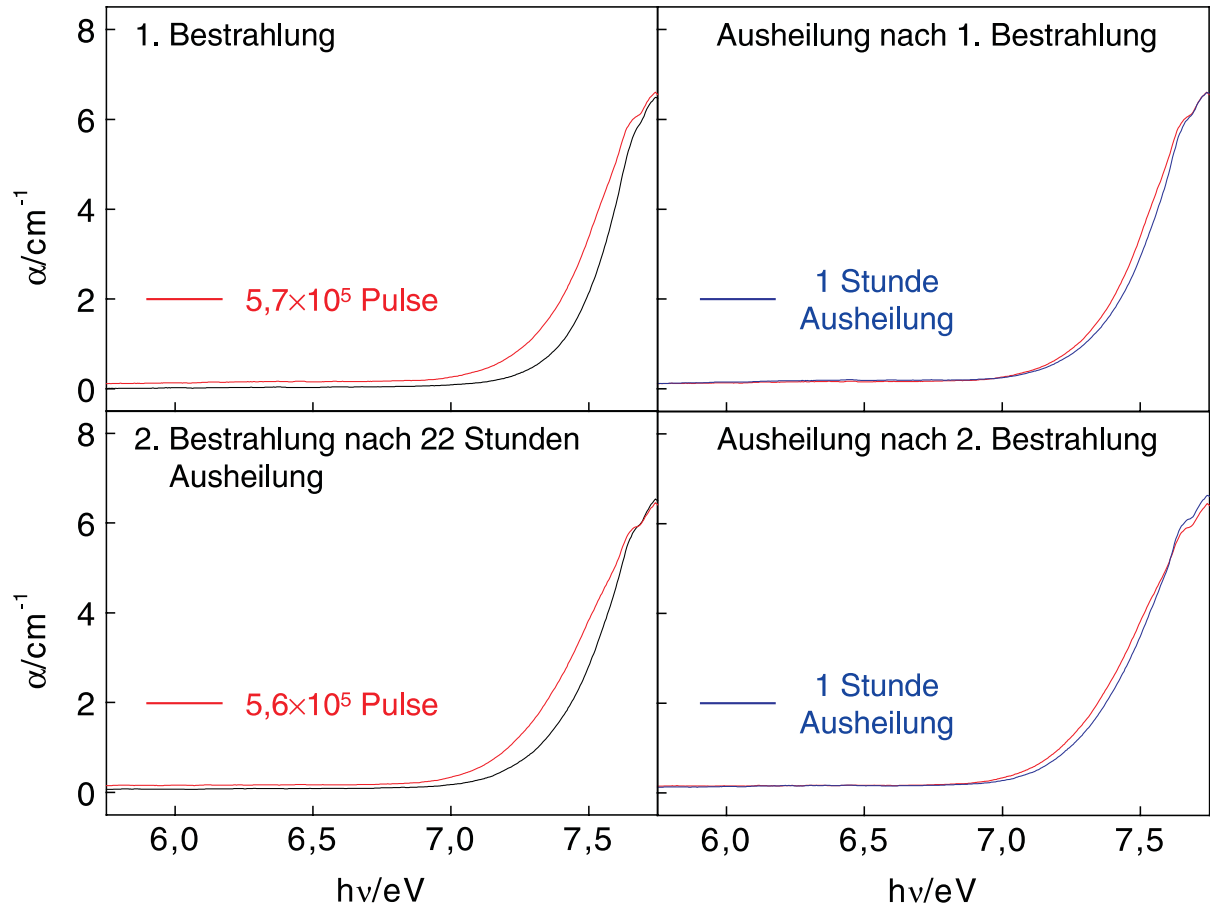


Abbildung 5.3: Absorptionsspektren der Probe A1 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248 \text{ nm}} = 1,5$, H_2 -Gehalt $= 2,5 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

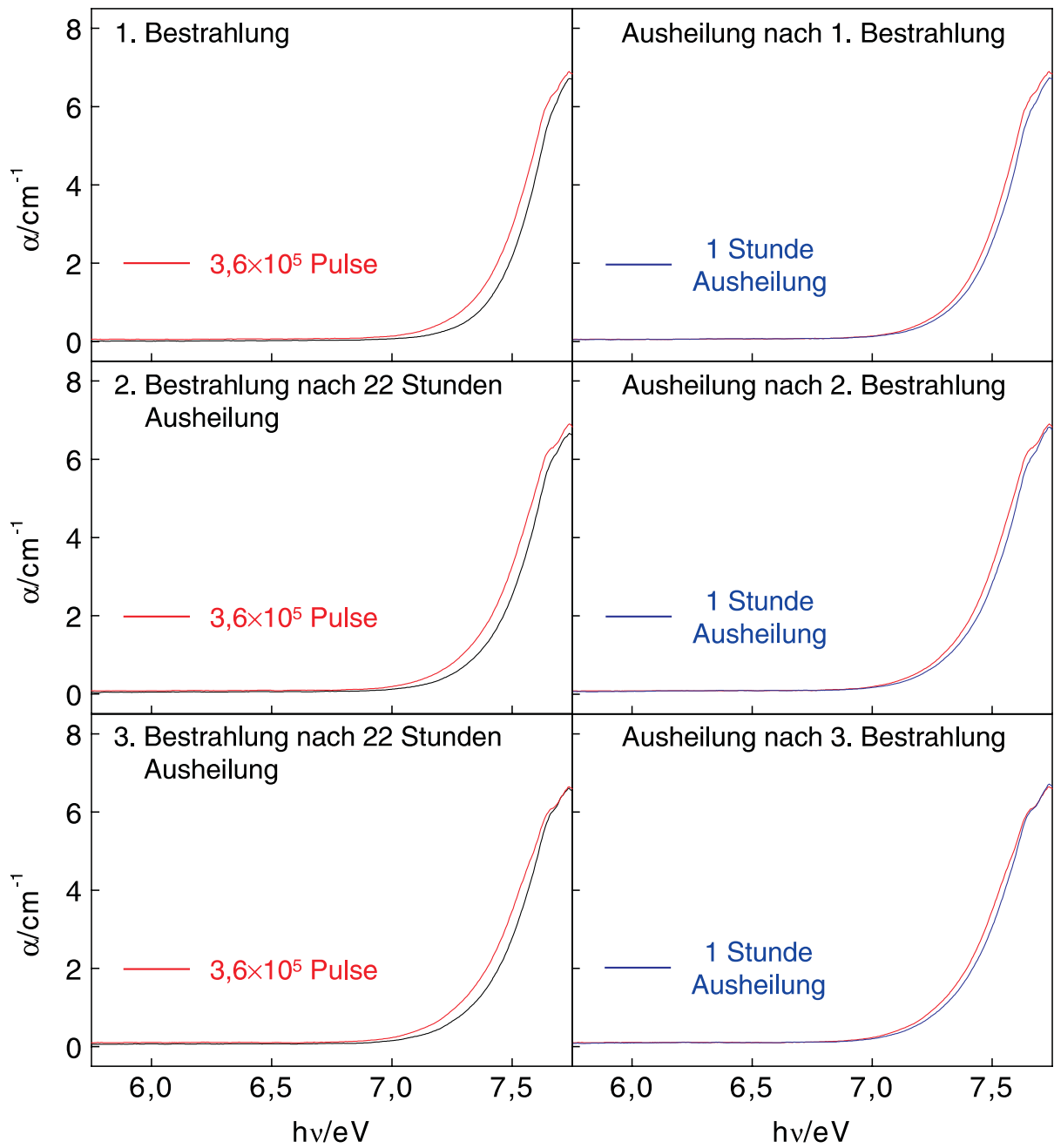


Abbildung 5.4: Absorptionsspektren der Probe A2 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248\text{nm}} = 1,6$, H_2 -Gehalt = $2,4 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

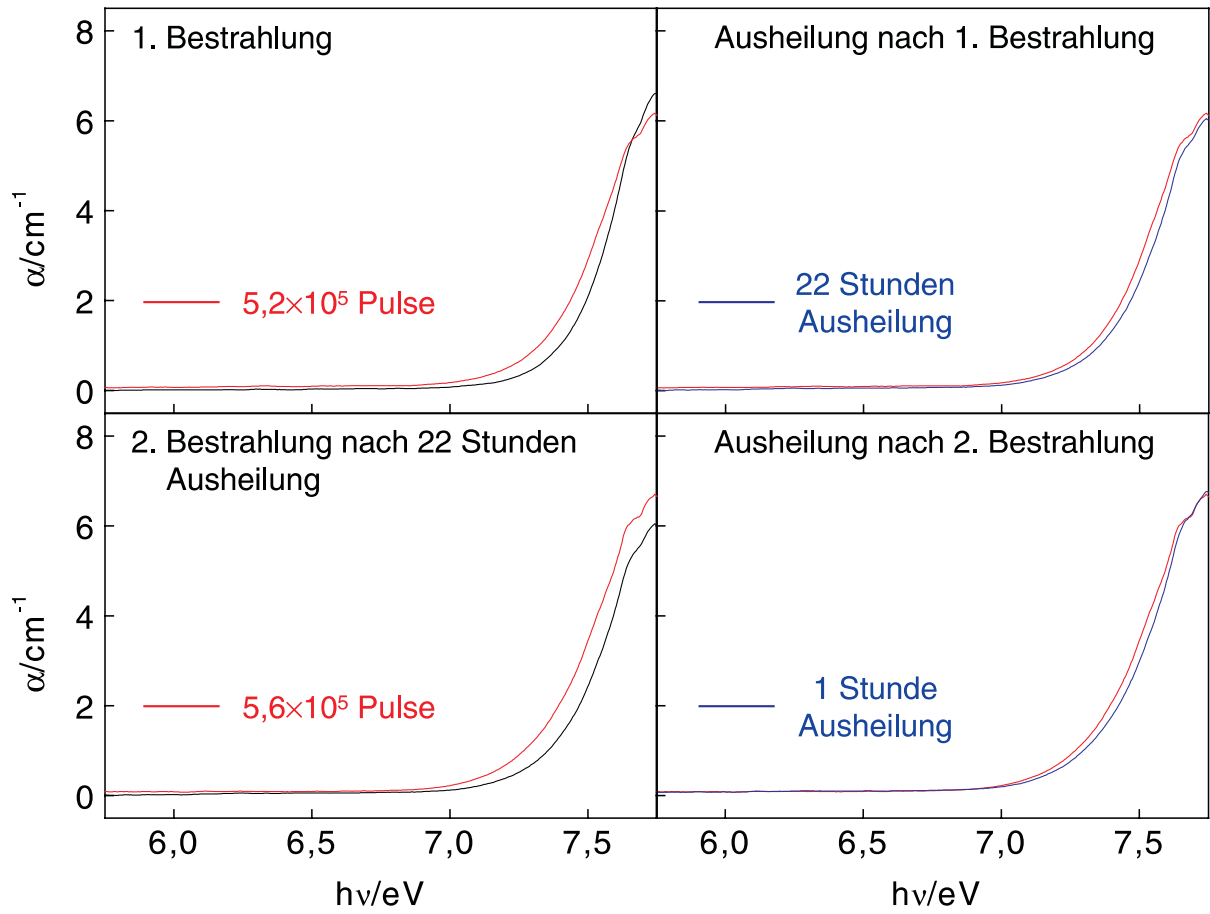


Abbildung 5.5: Absorptionsspektren der Probe B1 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248 \text{ nm}} = 2,6$, H_2 -Gehalt $= 2,2 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

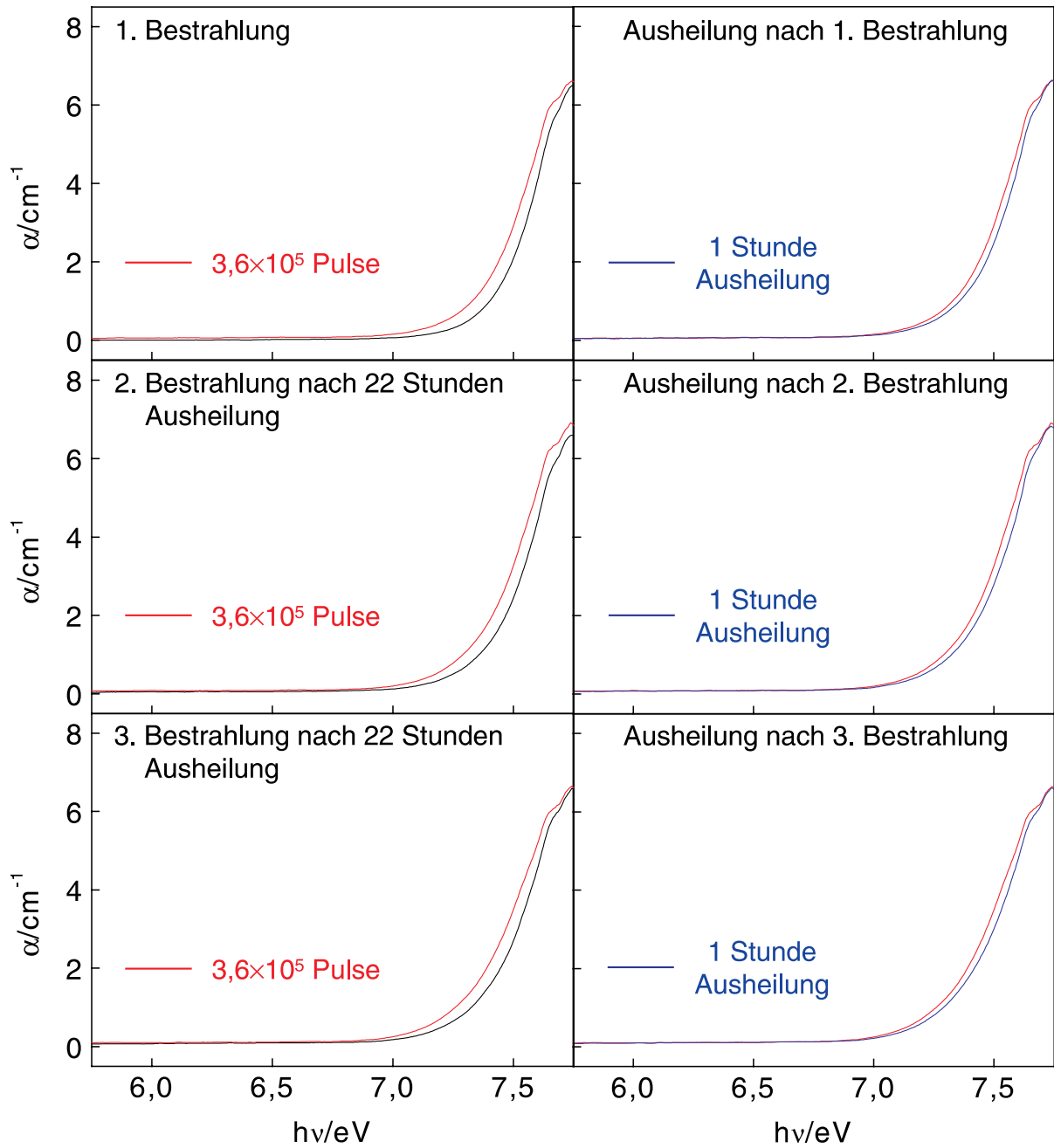


Abbildung 5.6: Absorptionsspektren der Probe B2 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248\text{nm}} = 2,4$, H_2 -Gehalt = $2,3 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

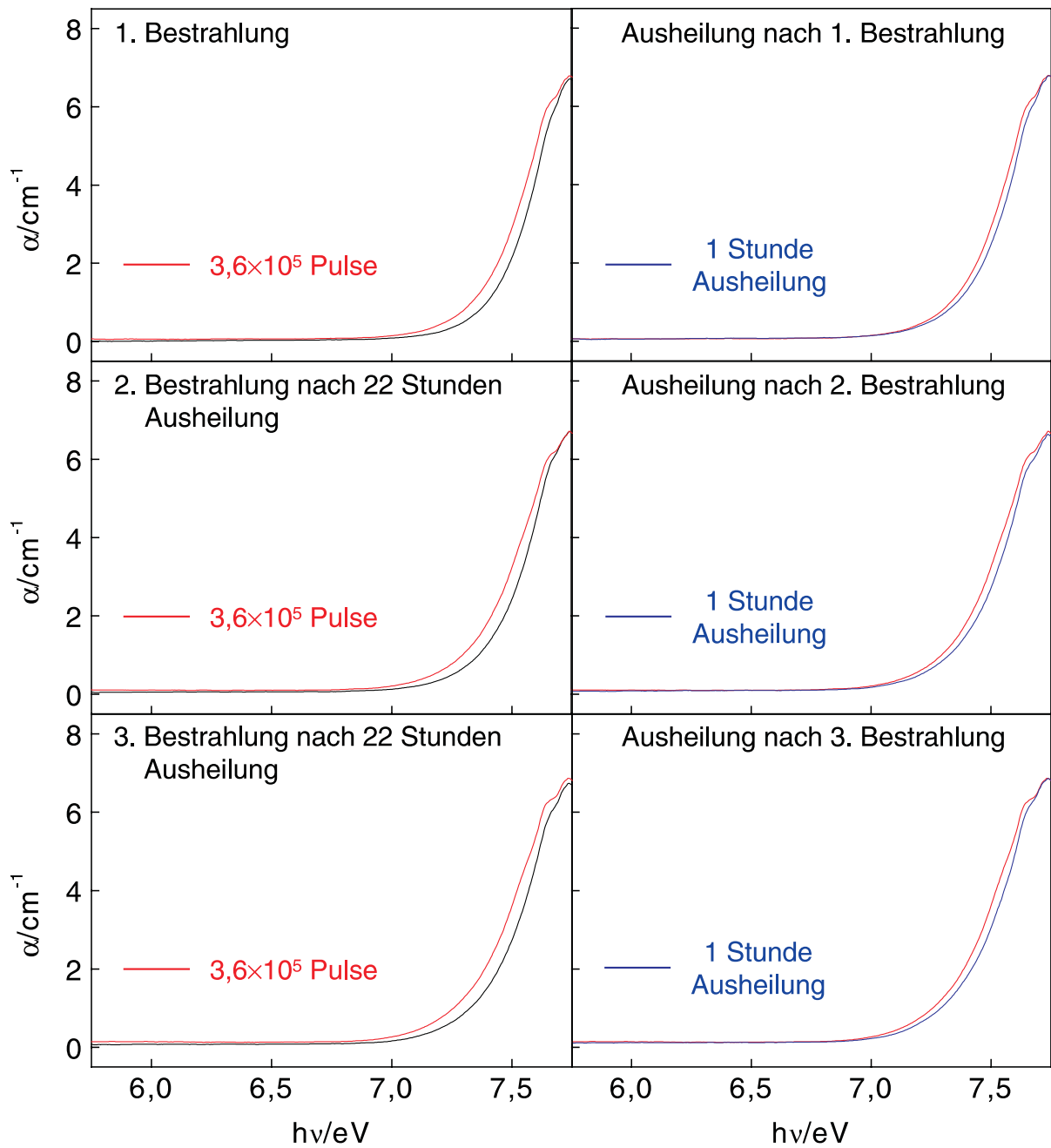


Abbildung 5.7: Absorptionsspektren der Probe D1 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248\text{nm}} = 4,6$, H_2 -Gehalt $= 2,0 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

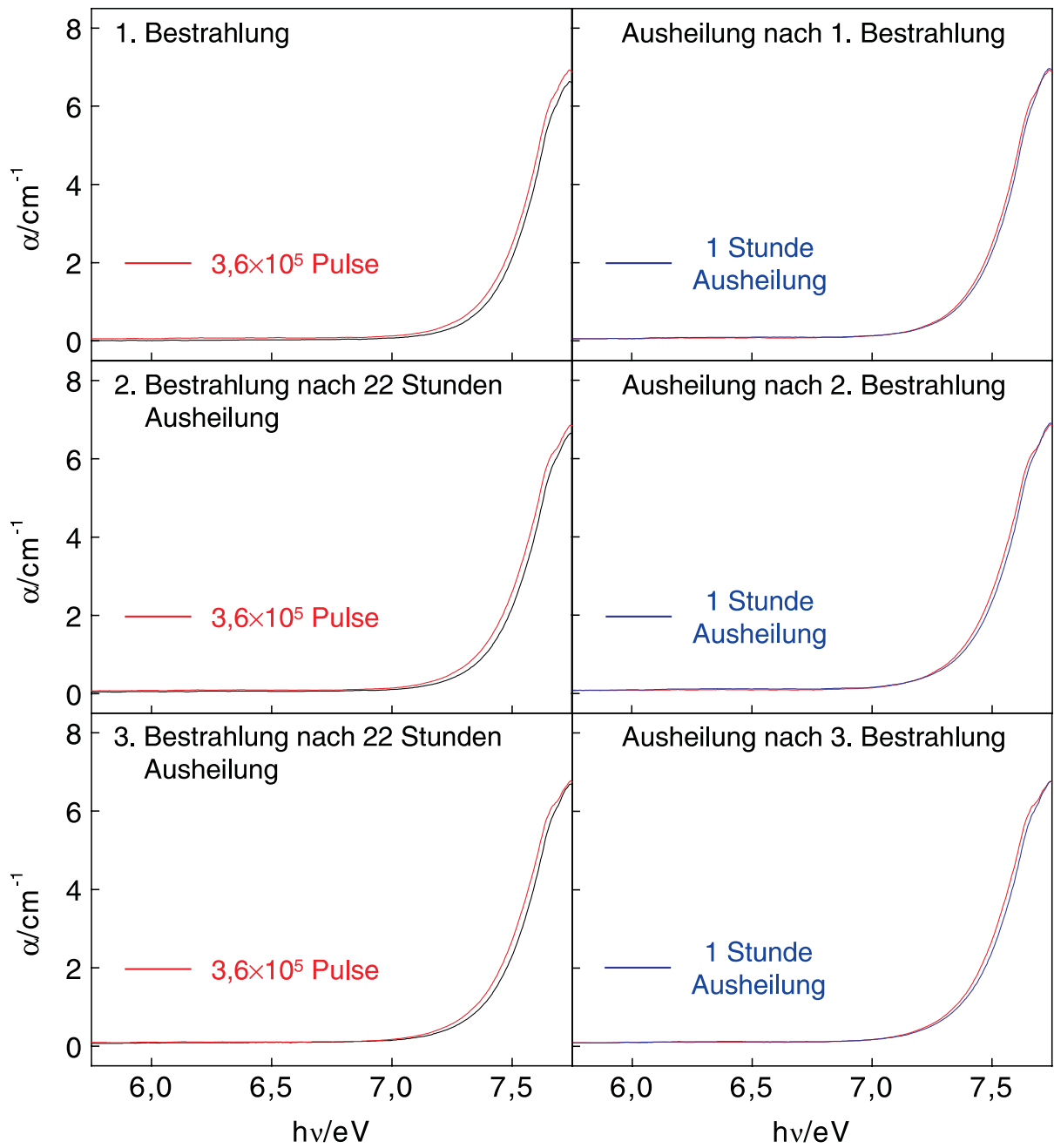


Abbildung 5.8: Absorptionsspektren der Probe D2 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 110 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248\text{nm}} = 4,5$, H_2 -Gehalt = $2,0 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

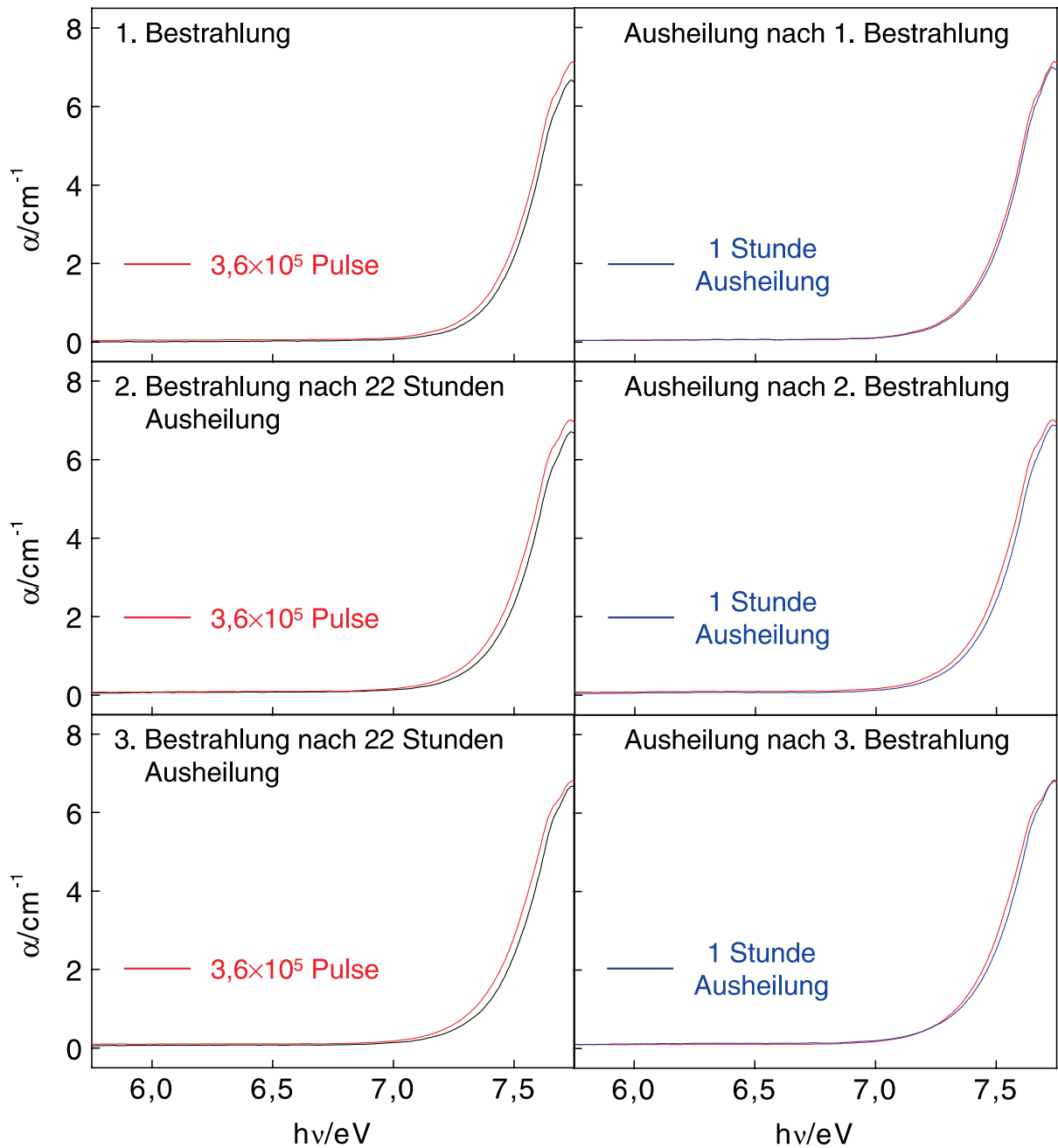


Abbildung 5.9: Absorptionsspektren der Probe D3 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 170 mJ/cm^2 mit 50 Hz ($\text{LIF}_{248 \text{ nm}} = 4,5$, H_2 -Gehalt $= 2,1 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle/cm}^3$)

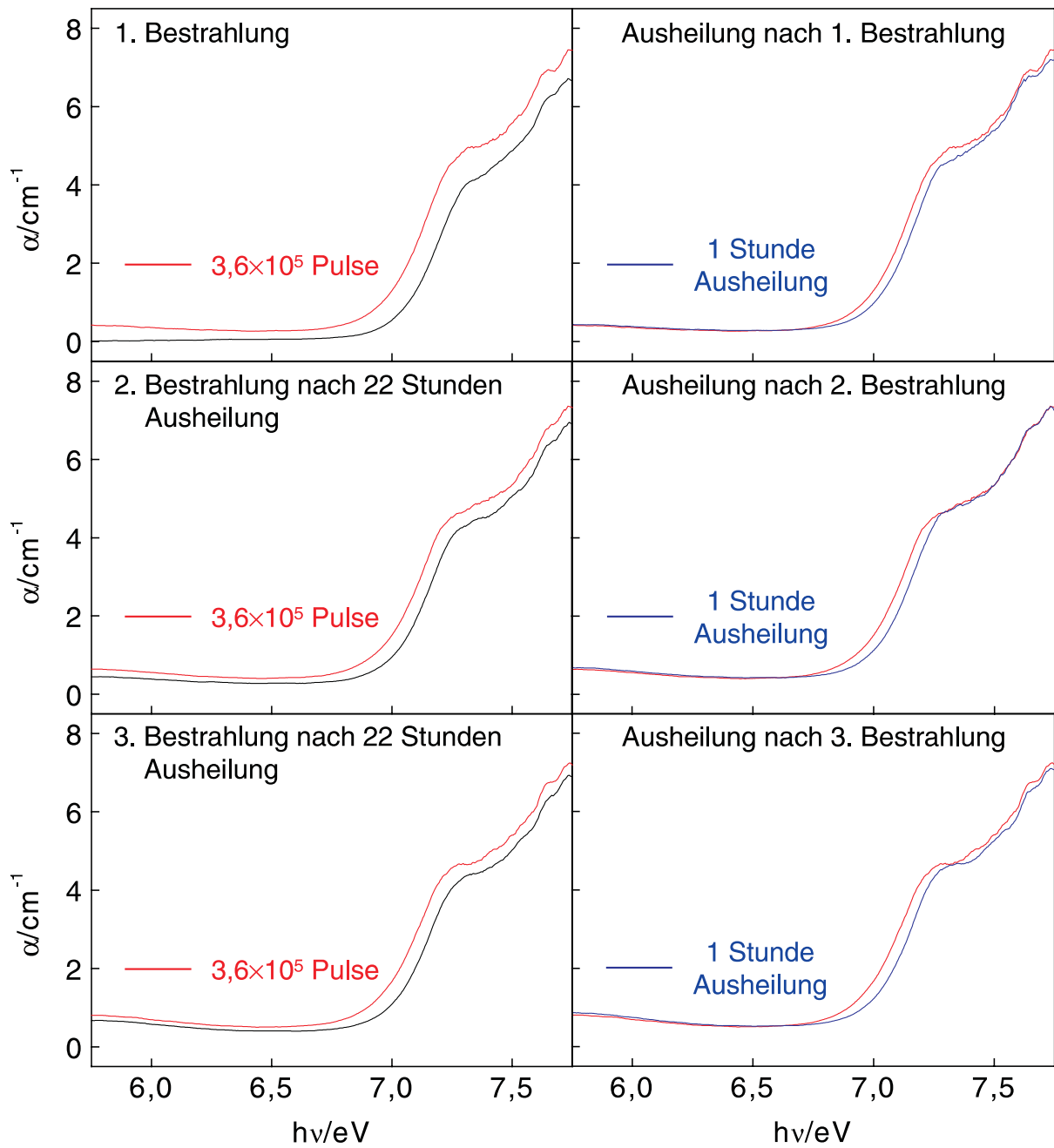


Abbildung 5.10: Absorptionsspektren der Probe Y1 vor und nach der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz

5.3 Urbach-Energie und optischer Bandabstand

Die Absorptionskante wird durch ihren Anstieg (Urbach-Energie E_U) und ihre Lage (optischer Bandabstand E_O) charakterisiert. In diesem Teil des Kapitels wird der zeitliche Verlauf dieser Größen für ausgewählte Proben unter ArF-Laserbestrahlung sowie während der anschließenden Ausheilphasen dargestellt. Die Urbach-Energie aller Proben wird unter Laserbestrahlung größer, während der optische Bandabstand geringer wird. Beide Effekte sind bei der Bestrahlung mit 220 mJ/cm^2 stärker ausgeprägt als bei der Bestrahlung mit 110 mJ/cm^2 (Abb. 5.17) bzw. 170 mJ/cm^2 (Abb. 5.19). In den anschließenden Ausheilphasen ist die Urbach-Energie der Proben mit hohem OH-Gehalt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant, während die Urbach-Energie der Probe mit geringem OH-Gehalt (Abb. 5.22) eine deutliche Abnahme aufweist. Im Gegensatz dazu weist der optische Bandabstand aller Proben in den Ausheilphasen eine deutliche Zunahme auf. In Tab. 5.2 sind die Werte von Urbach-Energie und optischem Bandabstand für die in Abb. 5.11 bis Abb. 5.22 markierten Zeitpunkte t_i der Messung am Beginn und Ende jeder Bestrahlungs- bzw. Ausheilphase aufgeführt.

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Werte von Urbach-Energie E_U und optischem Bandabstand E_O ausgewählter Proben zu Beginn und Ende jeder Bestrahlungs- bzw. Ausheilphase

		Zeitpunkt t_i der Messung						
	Probe	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
E_U/eV	A2	0,137	0,161	0,158	0,175	0,168	0,184	0,182
	B2	0,132	0,162	0,163	0,175	0,178	0,189	0,184
	D1	0,141	0,158	0,162	0,178	0,177	0,190	0,185
	D2	0,140	0,152	0,148	0,159	0,161	0,165	0,167
	D3	0,136	0,149	0,155	0,161	0,157	0,168	0,171
	Y1	0,116	0,161	0,150	0,178	0,165	0,189	0,178
E_O/eV	A2	7,27	7,18	7,23	7,12	7,18	7,07	7,14
	B2	7,25	7,16	7,22	7,12	7,17	7,05	7,10
	D1	7,27	7,18	7,23	7,10	7,19	7,05	7,13
	D2	7,27	7,25	7,26	7,23	7,25	7,20	7,24
	D3	7,27	7,25	7,25	7,22	7,24	7,18	7,24
	Y1	6,87	6,76	6,79	6,72	6,77	6,67	6,78

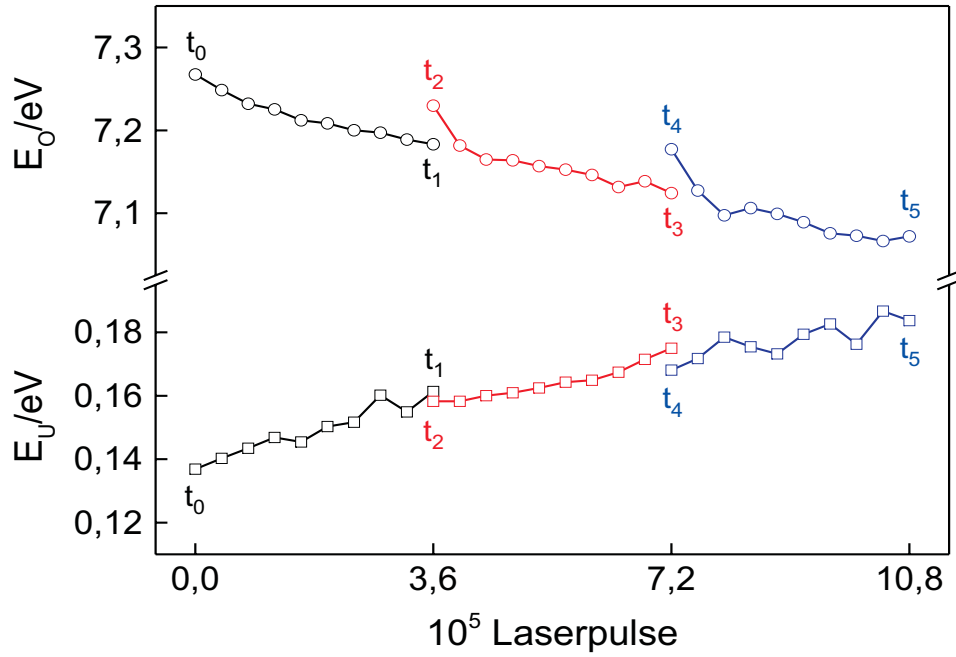


Abbildung 5.11: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe A2 während der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz

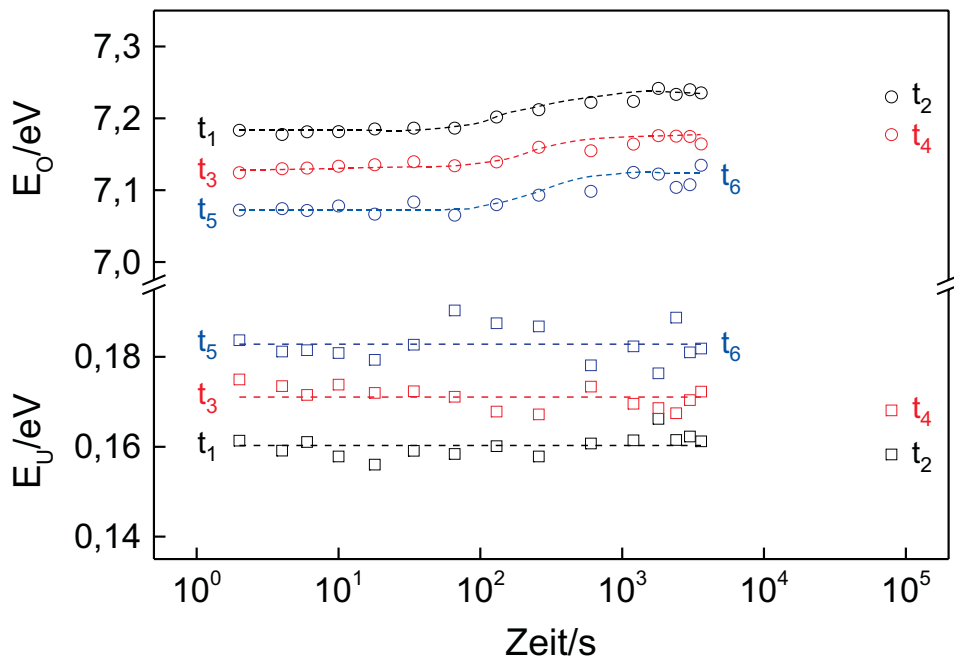


Abbildung 5.12: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe A2 während der Ausheilphasen

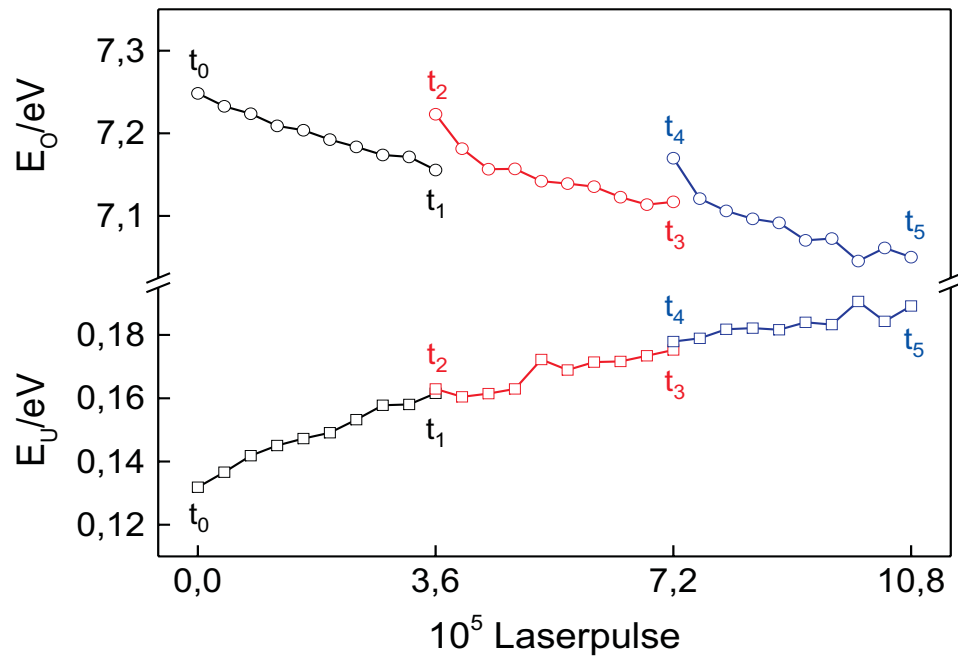


Abbildung 5.13: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe B2 während der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz

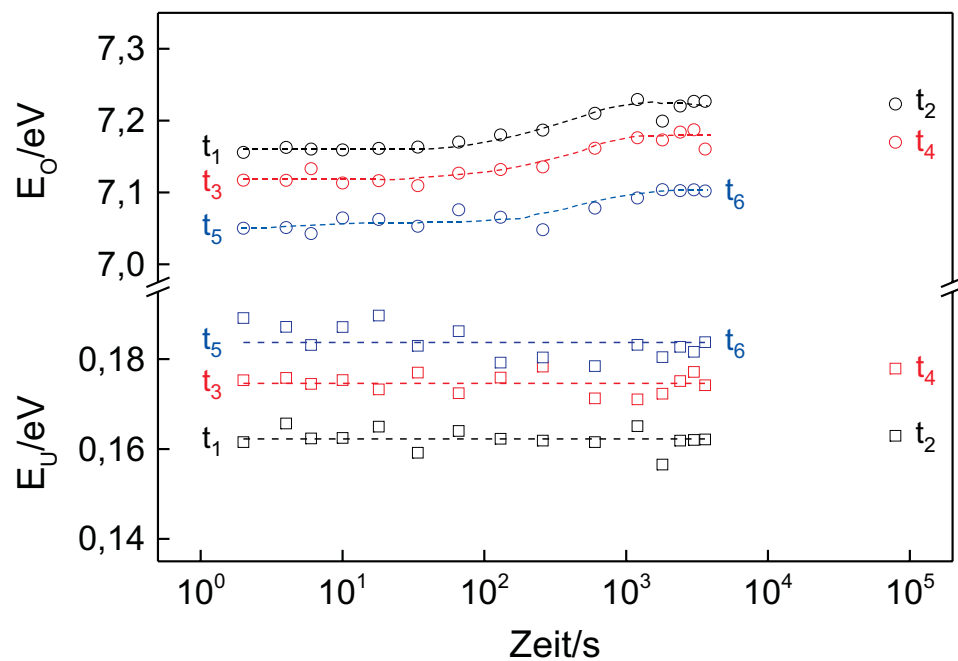


Abbildung 5.14: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe B2 während der Ausheilphasen

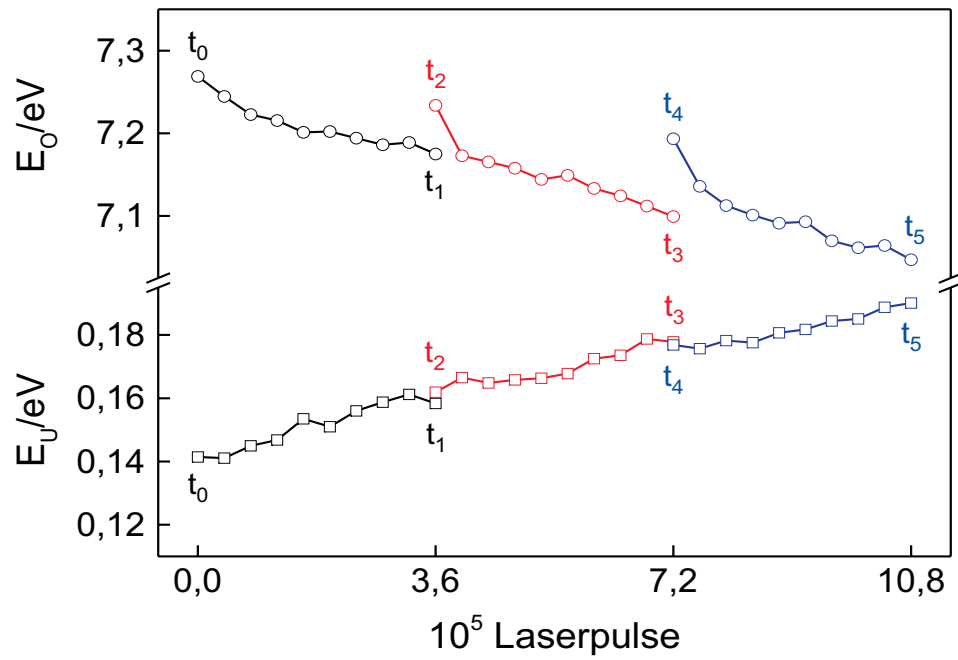


Abbildung 5.15: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D1 während der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz

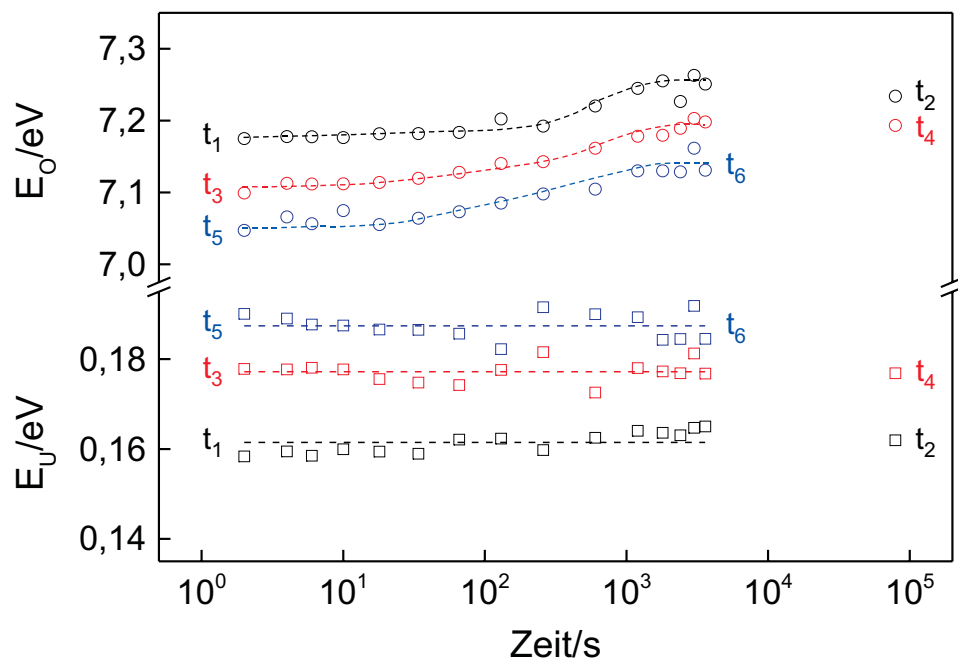


Abbildung 5.16: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D1 während der Ausheilphasen

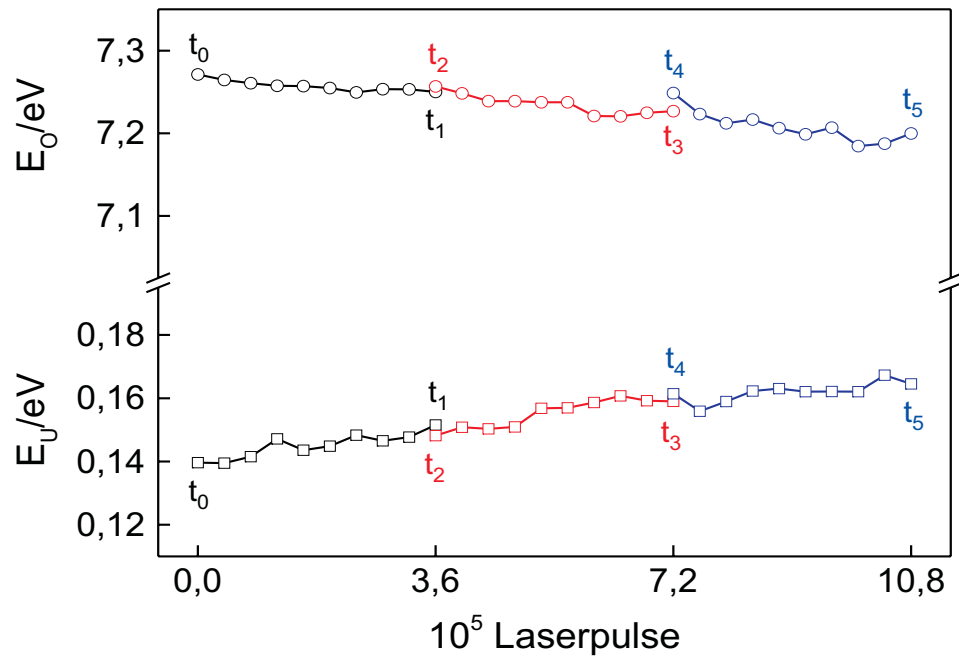


Abbildung 5.17: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D2 während der ArF-Laserbestrahlung bei 110 mJ/cm^2 mit 50 Hz

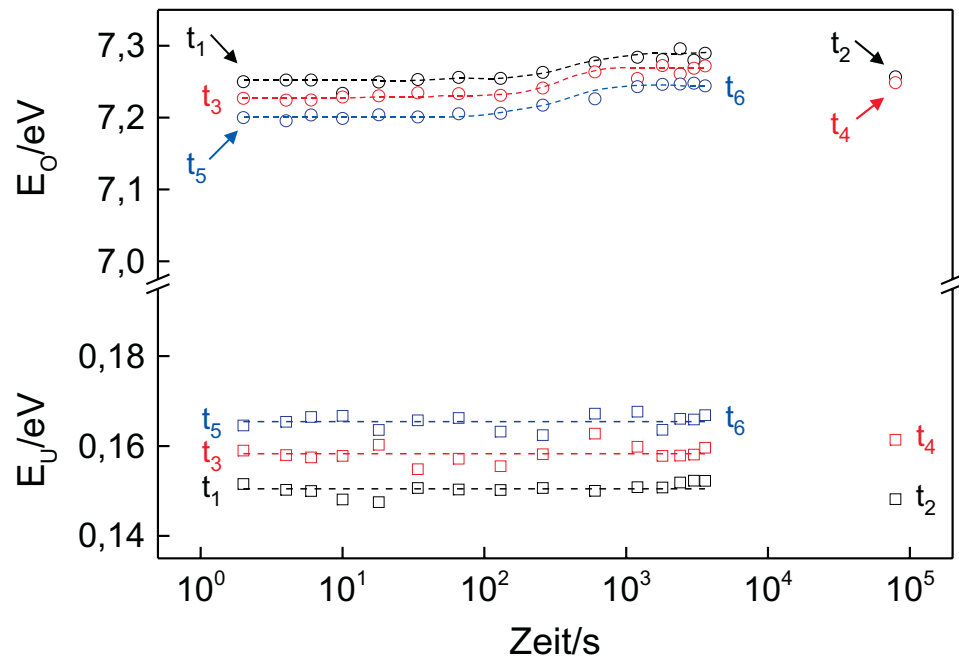


Abbildung 5.18: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D2 während der Ausheilphasen

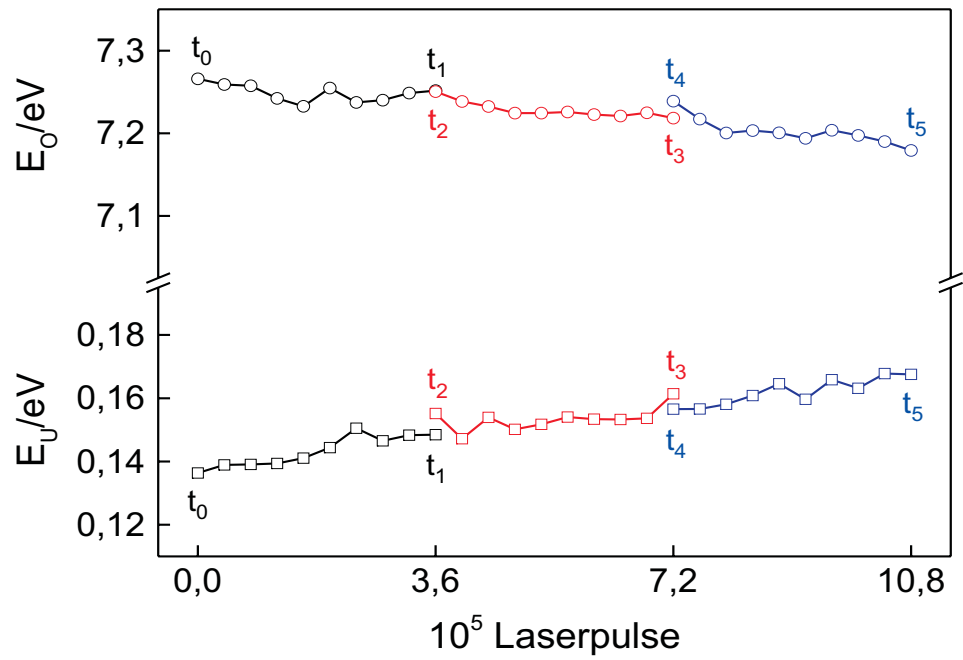


Abbildung 5.19: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D3 während der ArF-Laserbestrahlung bei 170 mJ/cm^2 mit 50 Hz

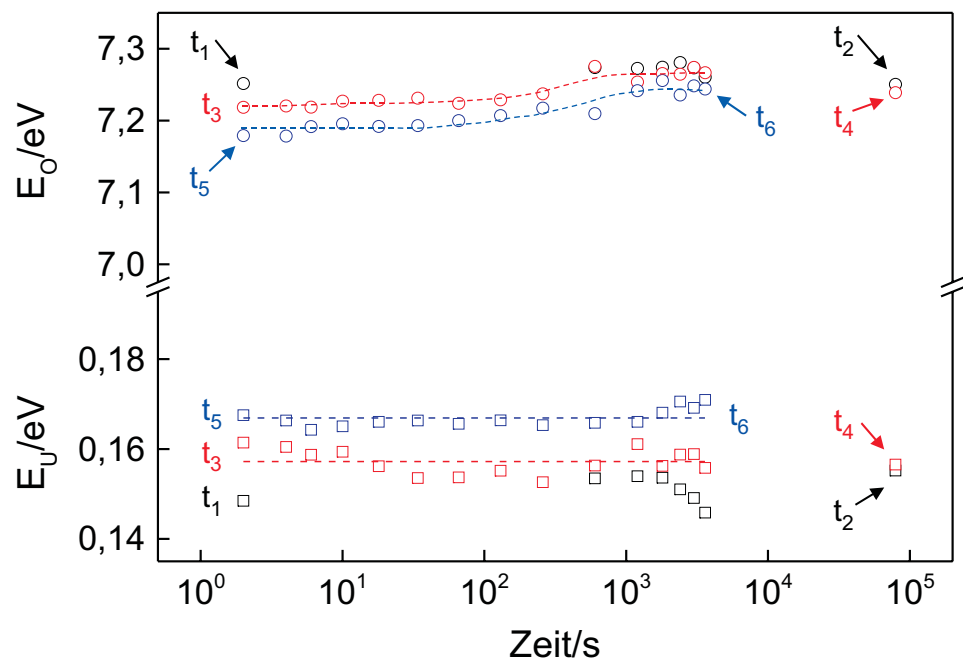


Abbildung 5.20: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe D3 während der Ausheilphasen

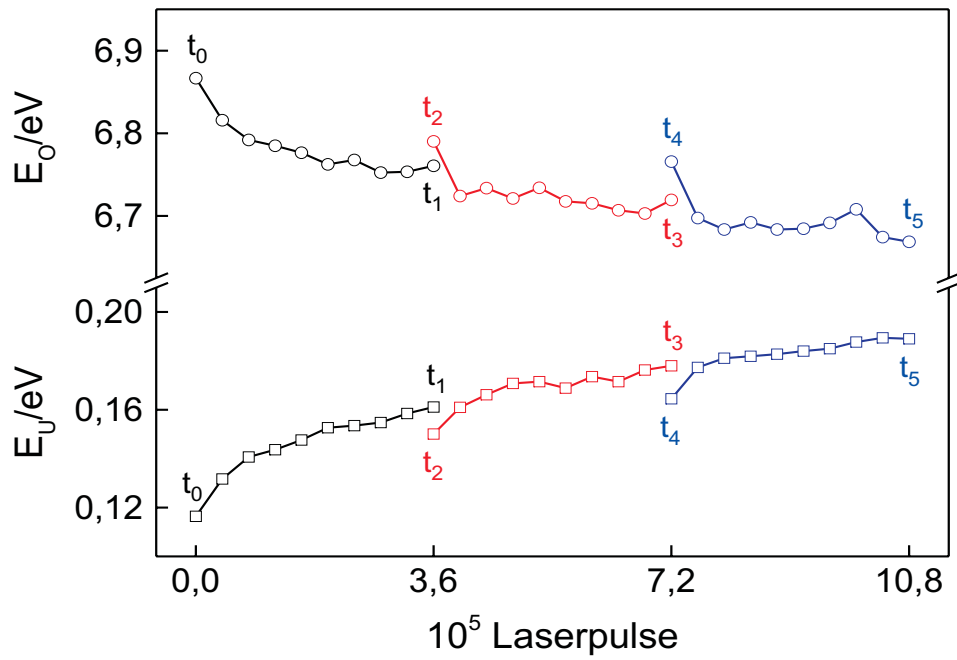


Abbildung 5.21: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe Y1 während der ArF-Laserbestrahlung bei 220 mJ/cm^2 mit 50 Hz

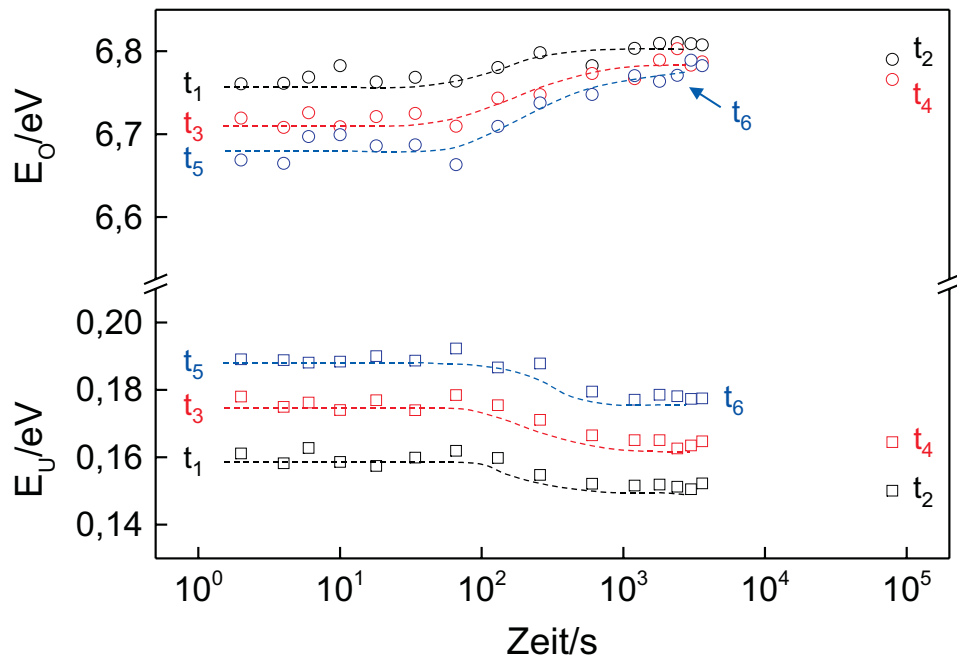


Abbildung 5.22: Urbach-Energie E_U und optischer Bandabstand E_O der Probe Y1 während der Ausheilphasen

Kapitel 6

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird der Einfluß der ArF-Pulslaserbestrahlung auf die untersuchten synthetischen Quarzglasproben anhand ausgewählter Größen diskutiert. Im ersten Abschnitt wird das Langzeitverhalten dieser Größen während der Laserbestrahlung beschrieben. Daran anschließend werden Absorptionseffekte in der optischen Bandlücke behandelt. Zum Abschluß werden die experimentellen Befunde diskutiert.

6.1 Zeitlicher Verlauf ausgewählter Größen

Der zeitliche Verlauf des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ bei der Bestrahlungswellenlänge von 193 nm, der Urbach-Energie E_U und des optischen Bandabstandes E_O wird mit Hilfe eines Entwicklungsmodells wiedergegeben. Die daraus resultierenden Modellparameter werden anschließend diskutiert.

6.1.1 Entwicklungsmodell

Der Absorptionskoeffizient $\alpha(193)$ und die Urbach-Energie E_U steigen mit wachsender Bestrahlungsdauer stetig an (Abb. 6.1). Das Langzeitverhalten der beiden Größen weist einen asymptotischen Kurvenverlauf auf, der auf einen Sättigungseffekt hindeutet. Die Bestrahlungspausen nach $3,6 \cdot 10^5$ und $7,2 \cdot 10^5$ Laserpulsen haben keinen Einfluß auf den Absorptionskoeffizienten und die Urbach-Energie.

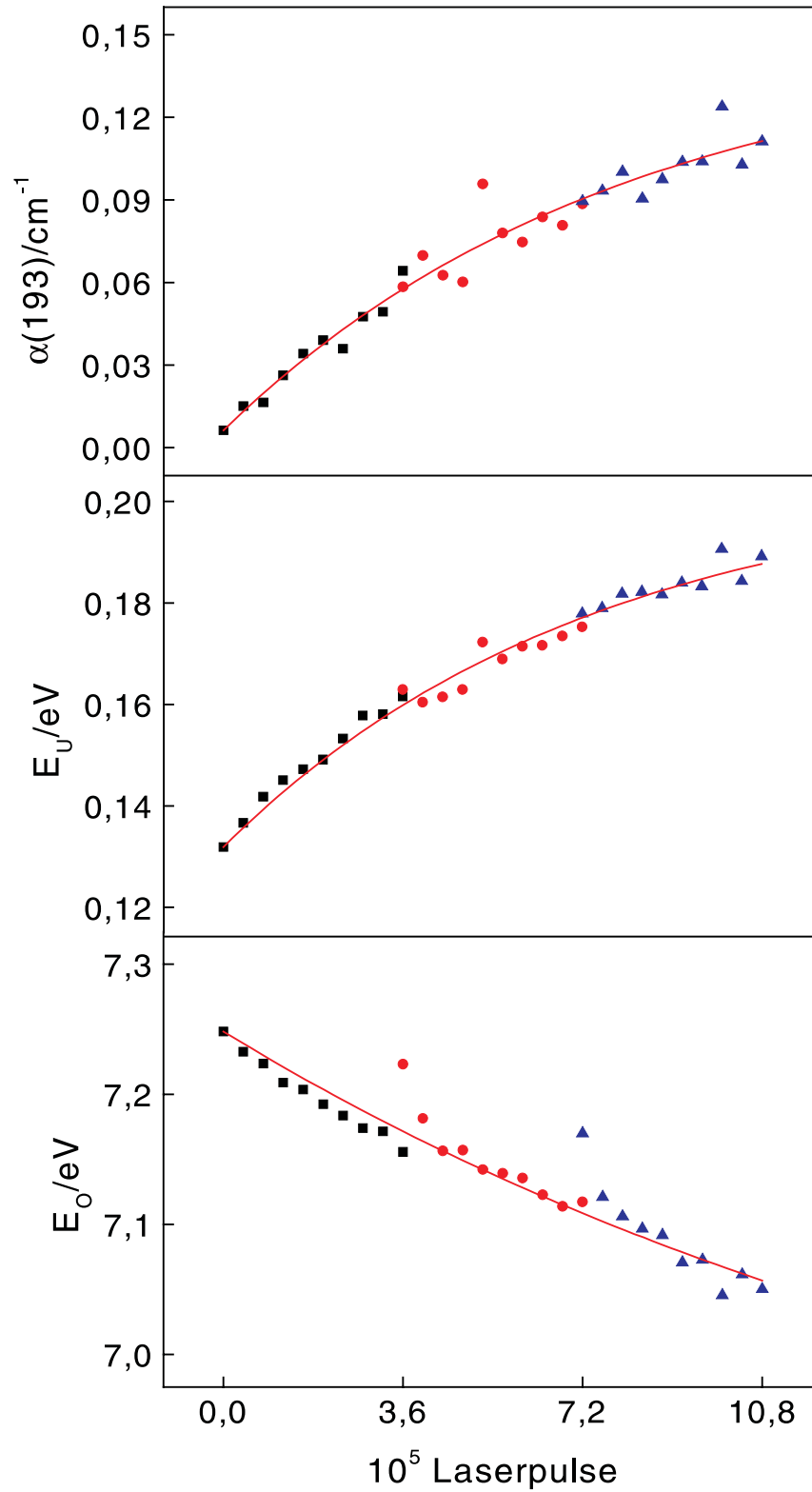


Abbildung 6.1: Zeitlicher Verlauf des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$, der Urbach-Energie E_U , des optischen Bandabstandes E_O mit Anpasskurven (Modell zur Beschreibung des Langzeitverhaltens) für eine Probe während der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ Laserpulsen.

Das in Abb. 6.1 dargestellte Langzeitverhalten $P_i(t)$ dieser Größen P_i wird mit Hilfe einer asymptotischen Exponentialfunktion (Abb. 6.2) der Form

$$P_i(t) = P_i(0) + \Delta P_i \cdot (1 - \exp(-k_i t)) \quad (6.1)$$

mit dem Anfangswert vor der Laserbestrahlung $P_i(0)$, der Amplitude der laserinduzierten Änderung $\Delta P_i = P_i(\infty) - P_i(0)$, einer kinetischen Konstanten k_i sowie der Bestrahlungszeit t ($t = \text{Anzahl der Laserpulse } N / \text{Repetitionsrate } \Delta t$) wiedergegeben.

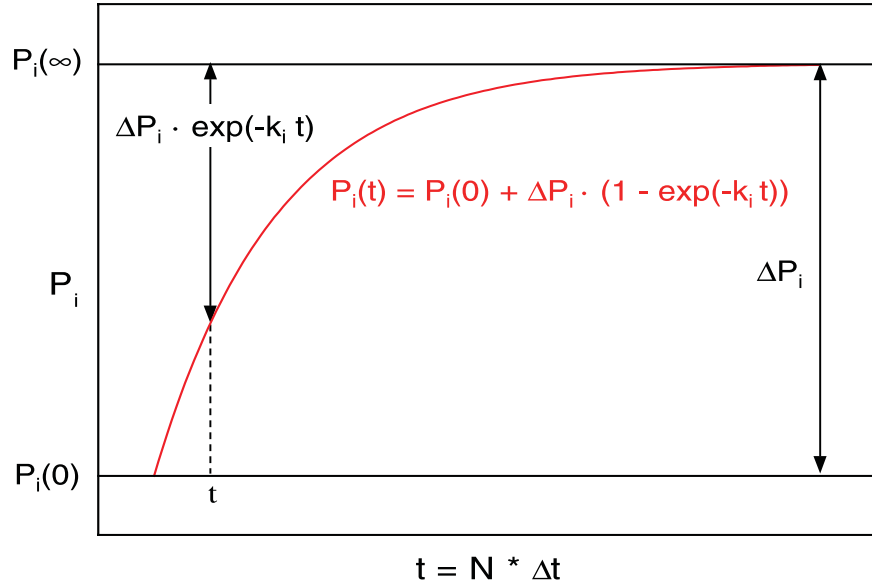


Abbildung 6.2: Modellfunktion $P_i(t)$ zur Beschreibung der zeitlichen Probenveränderung unter ArF-Laserbestrahlung

Die Modellanpassung erfolgte durch Variation der Parameter ΔP_i und k_i , während für den Parameter $P_i(0)$ der aus den Absorptionsspektren ermittelte Anfangswert verwendet wurde. Dabei wurde angenommen, daß die mit einem KrF-Laser durchgeführten Voruntersuchungen zur laserinduzierten Fluoreszenz und zur Bestimmung des H_2 -Gehaltes keine signifikante Schädigung der Proben verursacht haben. Während der Bestrahlung mit 40000 Laserpulsen bei einer Photonenenergie von 6,4 eV beträgt die Änderung dieser Größen etwa $\Delta\alpha = 0,01 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_U = 0,005 \text{ eV}$ (Abb. 6.1). Daraus läßt sich die Änderung in den Voruntersuchungen (≈ 2500 Laserpulse) mittels einer linearen Approximation zu $\Delta\alpha \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_U \leq 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ abschätzen. Aufgrund der geringeren Photonenenergie von 5 eV in den Voruntersuchungen stellen diese Werte Obergrenzen dar und sind vernachlässigbar (vgl. Abb. 6.1).

Im Gegensatz zu $\alpha(193)$ und E_U verringert sich der optische Bandabstand E_O mit zunehmender Bestrahlungsdauer, wobei in den Bestrahlungspausen ein Anstieg zu erkennen ist (Abb. 6.1). Die Abnahme des optischen Bandabstandes wird in Gl. 6.1 durch ein negatives Vorzeichen des Parameters ΔP_i erfaßt. Die jeweils ersten Werte nach den Bestrahlungspausen wurden bei der Modellanpassung nicht berücksichtigt.

Tabelle 6.1: Modellparameter $\alpha(0)$, $\Delta\alpha$ und k_α für das Langzeitverhalten des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ verschiedener Quarzglasproben unter ArF-Laserbestrahlung bei ausgewählten Fluenzen Φ

Probe	Φ (mJ/cm ²)	$\alpha(0)$ (cm ⁻¹)	$\Delta\alpha$ (cm ⁻¹)	k (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
A2	220	0,03	0,17 ± 0,08	2,8 ± 1,6
B2	220	0,01	0,14 ± 0,02	6,2 ± 1,1
D1	220	0,03	0,21 ± 0,07	2,7 ± 1,2
D2	110	0,03	0,09 ± 0,01	1,1 ± 0,2
D3	170	0,02	0,25 ± 0,20	1,9 ± 1,8
Y1	220	0,06	0,61 ± 0,03	5,9 ± 0,4

Tabelle 6.2: Modellparameter $E_U(0)$, ΔE_U und k_{E_U} für das Langzeitverhalten der Urbach-Energie E_U verschiedener Quarzglasproben unter ArF-Laserbestrahlung bei ausgewählten Fluenzen Φ

Probe	Φ (mJ/cm ²)	$E_U(0)$ (eV)	ΔE_U (eV)	k (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
A2	220	0,137	0,074 ± 0,011	4,6 ± 1,0
B2	220	0,132	0,073 ± 0,004	6,7 ± 0,7
D1	220	0,141	0,088 ± 0,013	3,5 ± 0,7
D2	110	0,140	0,047 ± 0,011	3,7 ± 1,2
D3	170	0,136	0,075 ± 0,032	2,4 ± 1,2
Y1	220	0,116	0,072 ± 0,002	14,6 ± 1,2

Tabelle 6.3: Modellparameter $E_O(0)$, ΔE_O und k_{E_O} für das Langzeitverhalten des optischen Bandabstandes E_O verschiedener Quarzglasproben unter ArF-Laserbestrahlung bei ausgewählten Fluenzen Φ

Probe	Φ (mJ/cm ²)	$E_O(0)$ (eV)	$ \Delta E_O $ (eV)	k (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
A2	220	7,27	0,36 ± 0,05	3,7 ± 0,7
B2	220	7,25	0,43 ± 0,10	2,8 ± 0,8
D1	220	7,27	0,31 ± 0,04	4,9 ± 1,0
D2	110	7,27	0,09 ± 0,02	6,5 ± 0,8
D3	170	7,27	0,09 ± 0,02	6,3 ± 0,9
Y1	220	6,87	0,18 ± 0,01	17,7 ± 2,0

6.1.2 Abhängigkeit der Modellparameter von der Fluenz

Die in Abschnitt 6.1.1 ermittelten Modellparameter ΔP_i und k_i sind in Abb. 6.3 und Abb. 6.4 in Abhängigkeit von der Fluenz Φ dargestellt.

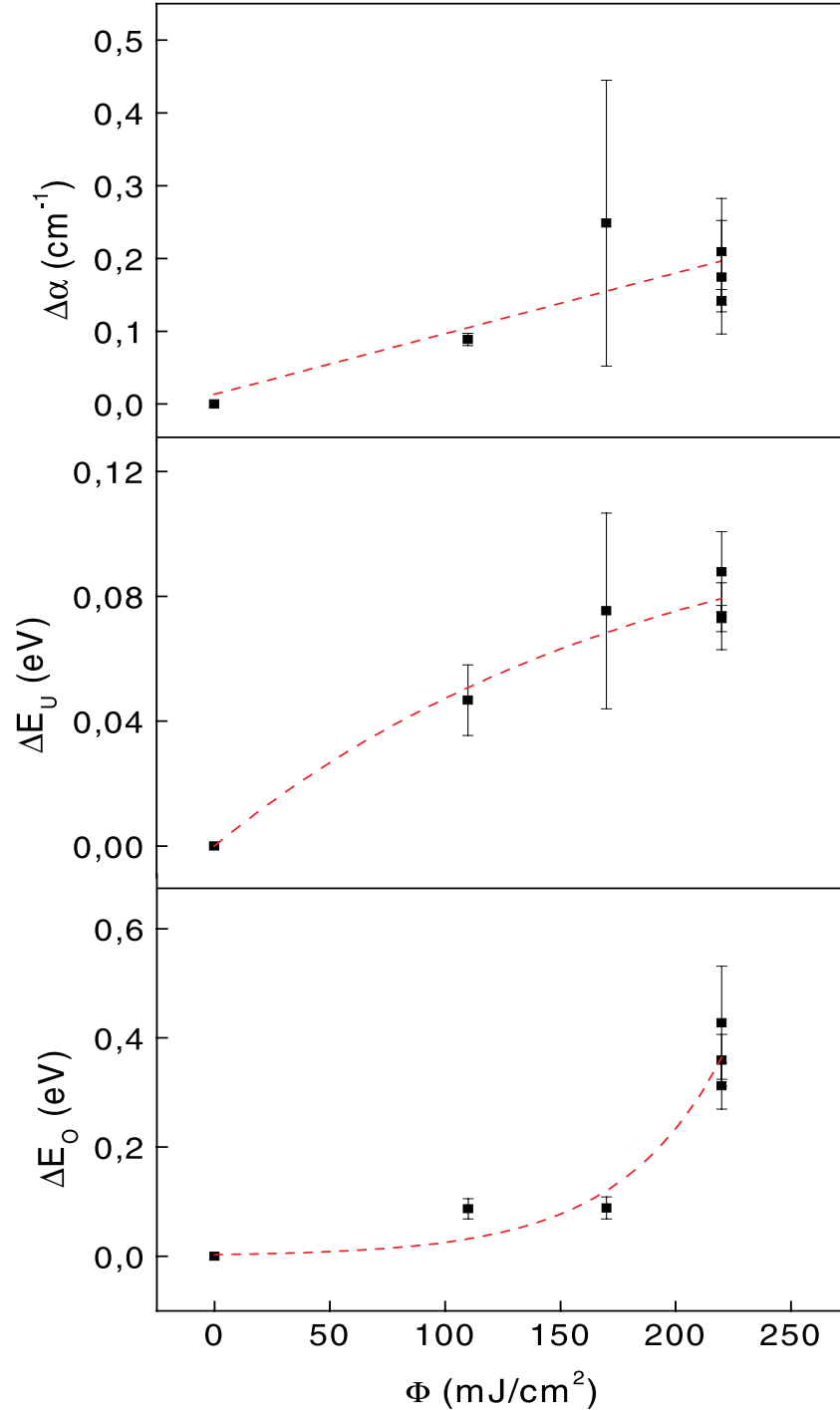


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Amplituden $\Delta\alpha$ des Absorptionskoeffizienten, ΔE_U der Urbach-Energie und ΔE_O des optischen Bandabstandes der Proben mit hohem OH-Gehalt von der Fluenz Φ

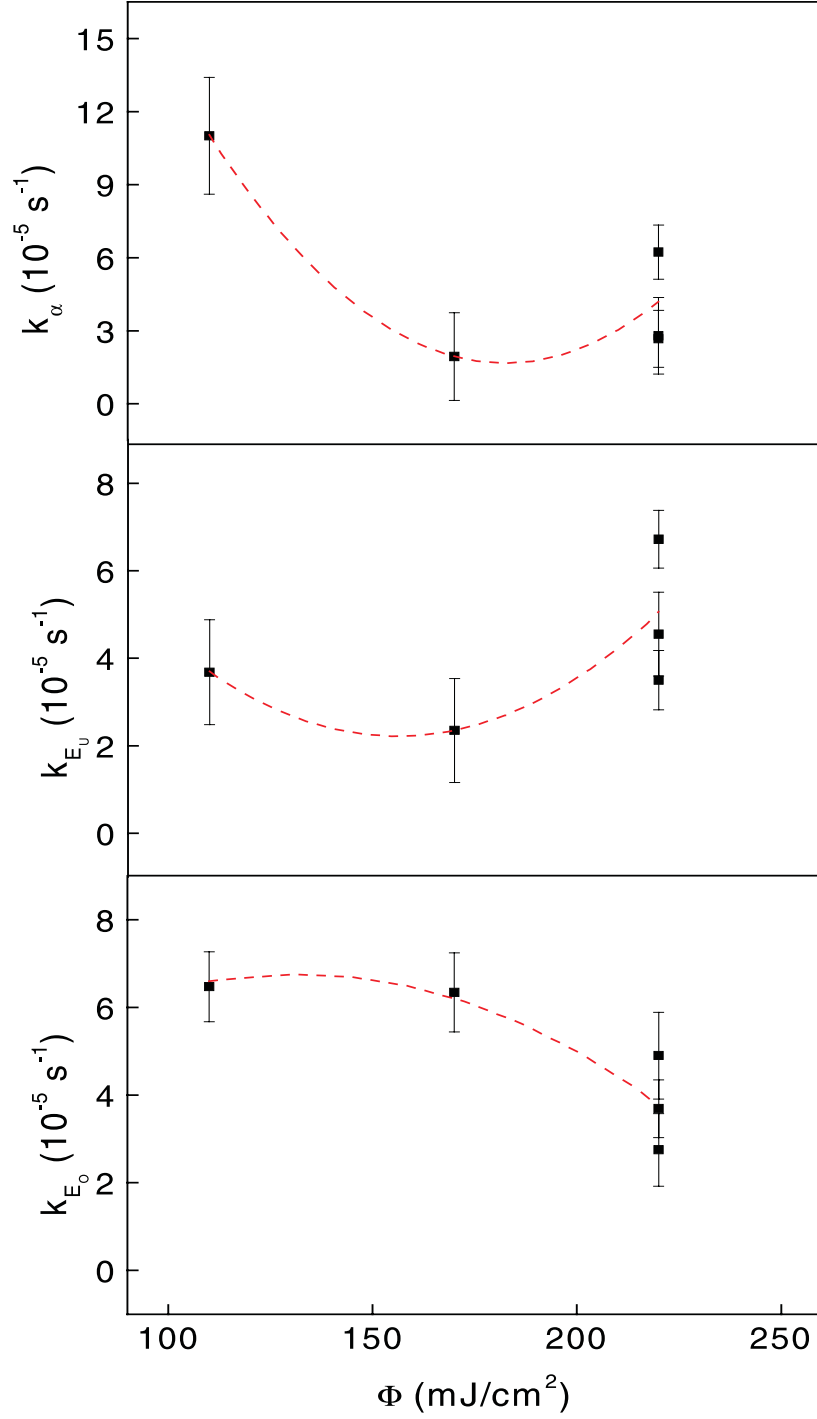


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_α des Absorptionskoeffizienten, k_{E_U} der Urbach-Energie und k_{E_O} des optischen Bandabstandes der Proben mit hohem OH-Gehalt von der Fluenz Φ

Innerhalb der Meßgenauigkeit nimmt $\Delta\alpha$ linear mit der Fluenz Φ zu, während der Anstieg von ΔE_U mit steigender Fluenz Φ geringer wird. Dies deutet auf einen möglichen Sättigungseffekt der Urbach-Energie bei weiterer Erhöhung der Fluenz ($\Phi > 220 \text{ mJ/cm}^2$)

hin. Dabei ist der Sättigungswert experimentell nur dann nachweisbar, wenn dieser sich bei einer Fluenz unterhalb der Zerstörschwelle einstellt. Im Gegensatz dazu weist die Amplitude ΔE_O des optischen Bandabstandes bis zu einer Fluenz von 170 mJ/cm^2 einen näherungsweise konstanten Verlauf auf und steigt mit weiter zunehmender Fluenz stark an. Dies deutet auf ein nichtlineares Verhalten des optischen Bandabstandes hin, das mit wachsender Fluenz ($\Phi > 170 \text{ mJ/cm}^2$) stark zunimmt.

Die kinetischen Konstanten k_α des Absorptionskoeffizienten und k_{E_U} der Urbach-Energie werden bis zu einer Fluenz von etwa 170 mJ/cm^2 kleiner, wobei die Abnahme von k_α stärker ausgeprägt ist. Der Minimalwert von etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ist für beide Parameter gleich groß. Bei weiter zunehmender Fluenz werden die kinetischen Konstanten k_α und k_{E_U} wieder größer. Die Zunahme ist für beide Parameter näherungsweise gleich groß. Im Gegensatz dazu ist die kinetische Konstante k_{E_O} des optischen Bandabstandes bis zu einer Fluenz von 170 mJ/cm^2 näherungsweise konstant und nimmt mit weiter ansteigender Fluenz ab.

Das Verhalten der Modellparameter ΔP_i und k_i des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$, der Urbach-Energie E_U und des optischen Bandabstandes E_O weist eine unterschiedliche Charakteristik auf. Dies deutet darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung der untersuchten Größen durch verschiedene Prozesse hervorgerufen wird. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die laserinduzierte Änderung von $\alpha(193)$, E_U , und E_O durch den selben Prozeß im Material verursacht wird, der sich allerdings unterschiedlich auf die Änderung dieser Größen auswirkt. Dies wird durch das unterschiedliche Verhalten der Modellparameter ΔP_i und k_i repräsentiert.

6.1.3 Korrelation zwischen den untersuchten Größen

In den vorhergehenden Abschnitten wurde die Absorptionskante durch ihren Anstieg (Urbach-Energie) sowie ihre Lage (optischer Bandabstand) charakterisiert, während die Absorption in der optischen Bandlücke mittels des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ beschrieben wurde. Um mögliche Zusammenhänge zwischen diesen Größen zu untersuchen, wurden die Urbach-Energie E_U und der optische Bandabstand E_O in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ dargestellt (Abb. 6.5 und 6.6).

Die Urbach-Energie E_U steigt mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ linear

an. Dabei unterscheiden sich die Gradienten $dE_U/d\alpha$ bei der Bestrahlung mit Fluenzen von 110 mJ/cm^2 und 170 mJ/cm^2 nur gering im Gegensatz zu dem wesentlich größeren Wert bei der Bestrahlung mit 220 mJ/cm^2 (Tab. 6.4).

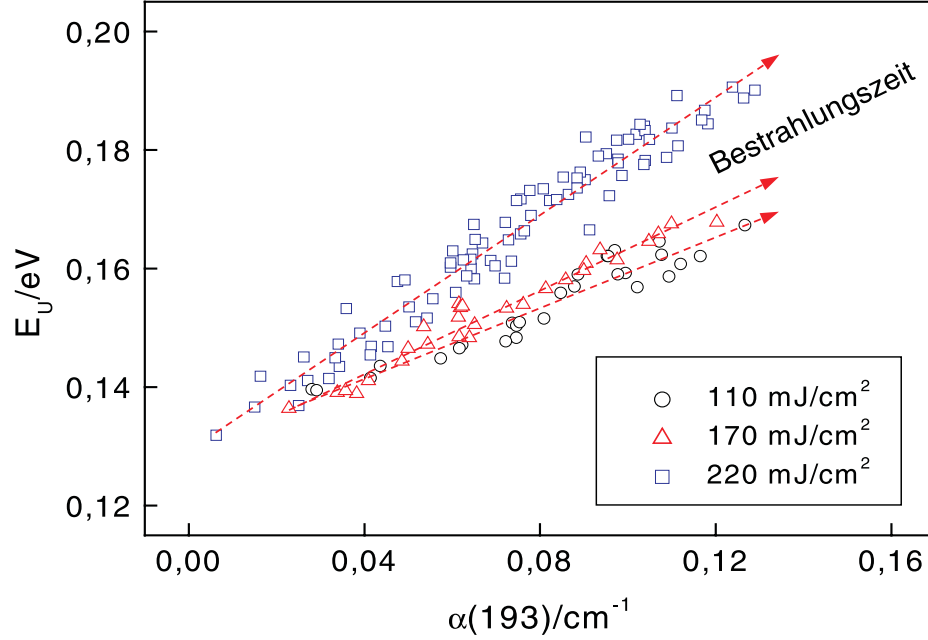


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Urbach-Energie E_U vom Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ der Proben mit hohem OH-Gehalt bei ArF-Laserbestrahlung mit ausgewählten Fluenzen Φ

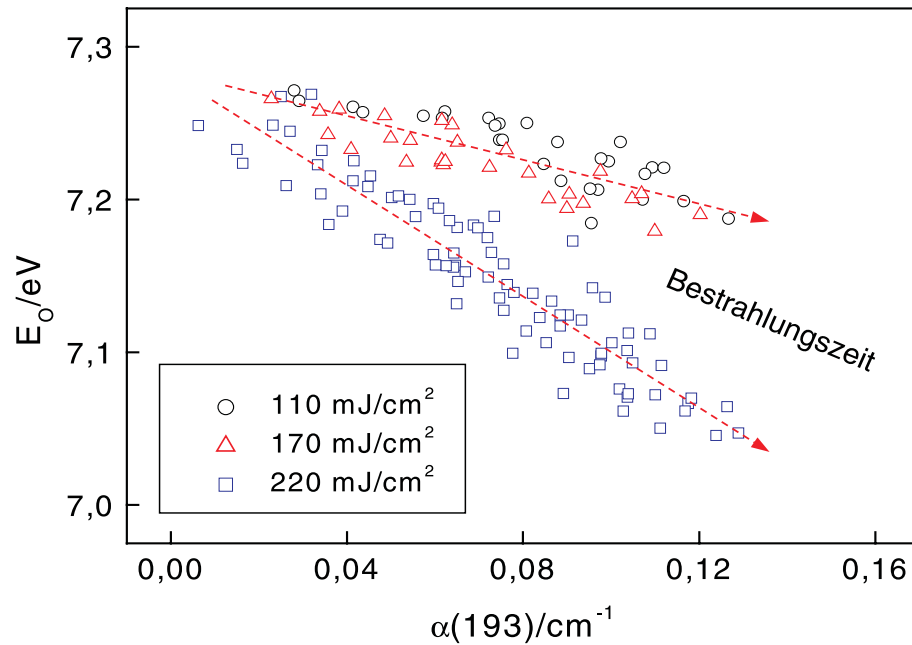


Abbildung 6.6: Abhängigkeit des optischen Bandabstandes E_O vom Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ der Proben mit hohem OH-Gehalt bei ArF-Laserbestrahlung mit ausgewählten Fluenzen Φ

Der optische Bandabstände E_O zeigt mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$

eine lineare Abnahme, wobei die Gradienten $dE_O/d\alpha$ bei der Bestrahlung mit Fluenzen von 110 mJ/cm^2 und 170 mJ/cm^2 identisch sind. Im Gegensatz dazu ist der Gradient bei der Bestrahlung mit 220 mJ/cm^2 deutlich größer (Tab. 6.4).

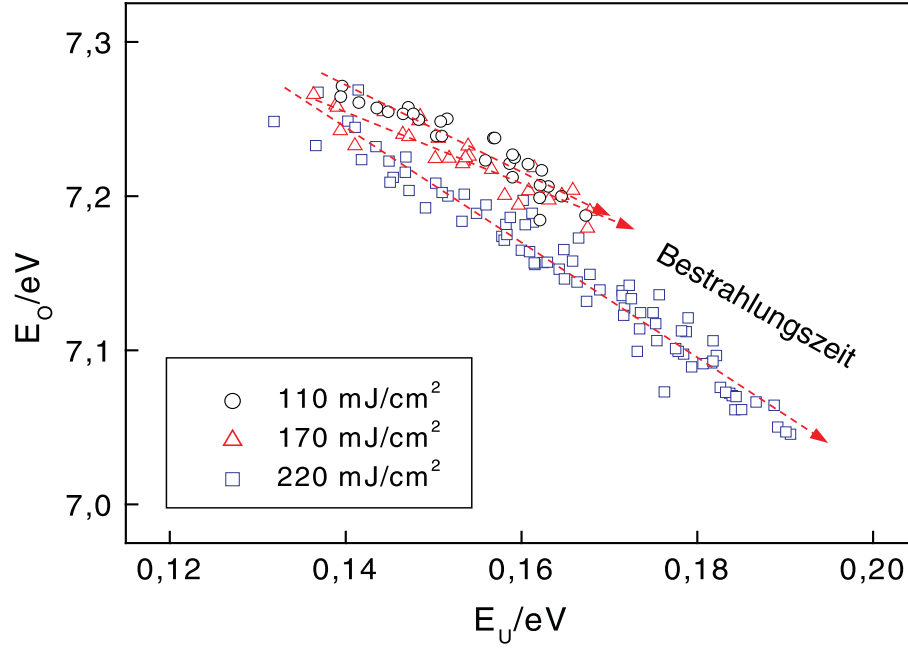


Abbildung 6.7: Abhängigkeit des optischen Bandabstandes E_O von der Urbach-Energie E_U der Proben mit hohem OH-Gehalt bei ArF-Laserbestrahlung mit ausgewählten Fluenzen Φ

Zusätzlich ist in Abb. 6.7 die Abhängigkeit des optischen Bandabstandes E_O von der Urbach-Energie E_U dargestellt. Dieser zeigt mit zunehmender Urbach-Energie E_U eine lineare Abnahme, wobei sich die Gradienten dE_O/dE_U bei der Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen deutlich unterscheiden (Tab. 6.4).

Tabelle 6.4: Gradienten der Größen $E_U(\alpha)$, $E_O(\alpha)$ und $E_O(E_U)$ bei ausgewählten Fluenzen Φ unter ArF-Laserbestrahlung

$\Phi \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$	$dE_U/d\alpha$	$dE_O/d\alpha$	dE_O/dE_U
110	$0,30 \pm 0,02$	$-0,80 \pm 0,09$	$-2,8 \pm 0,2$
170	$0,35 \pm 0,01$	$-0,80 \pm 0,08$	$-2,3 \pm 0,2$
220	$0,50 \pm 0,01$	$-1,82 \pm 0,08$	$-3,7 \pm 0,1$

Die in Tab. 6.4 aufgeführten Gradienten für den Verlauf der Urbach-Energie E_U und des optischen Bandabstandes E_O in Abhängigkeit vom Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ sowie des optischen Bandabstandes E_O in Abhängigkeit von der Urbach-Energie E_U sind als Absolutbeträge in Abb. 6.8 in Abhängigkeit von der Fluenz Φ dargestellt. Eine Aus-

sage über den funktionalen Zusammenhang zwischen den Gradientenbeträgen $dE_U/d\alpha$, $|dE_O/d\alpha|$ und dE_O/dE_U und der Fluenz Φ kann anhand der vorhandenen Daten noch nicht getroffen werden.

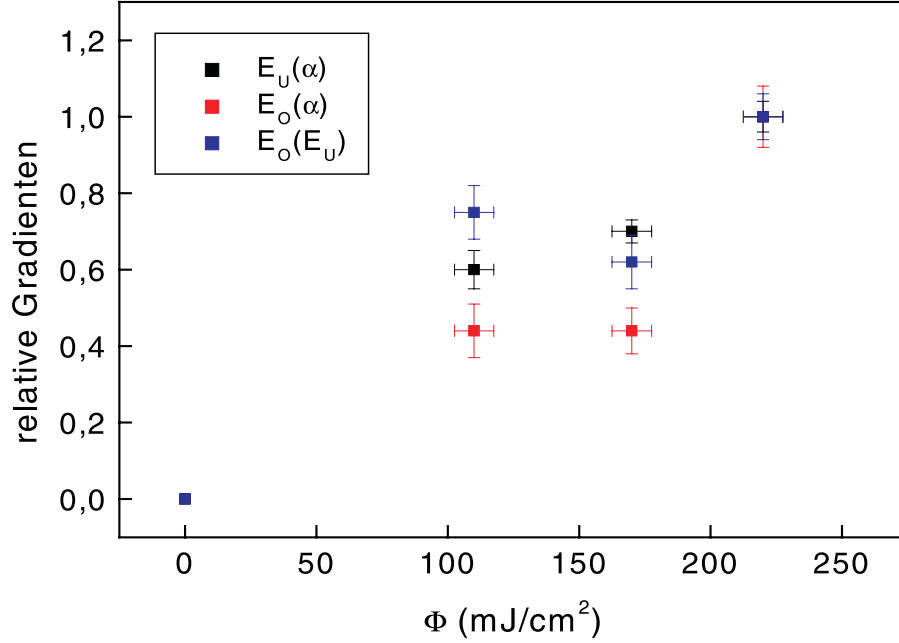


Abbildung 6.8: Abhängigkeit der Absolutbeträge der Gradienten $dE_U/d\alpha$, $|dE_O/d\alpha|$ und $|dE_O/dE_U|$ der Proben mit hohem OH-Gehalt von der Fluenz Φ

Aufgrund des identischen funktionalen Zusammenhanges zwischen $\alpha(193)$, E_U und E_O ist ein Zusammenhang zwischen diesen Größen wahrscheinlich. Beispielsweise kann der Absorptionskoeffizient $\alpha(193)$ Anteile des niederenergetischen Ausläufers aus dem Urbach-Bereich enthalten. Daher werden nachfolgend der niederenergetische Bandausläufer und der Absorptionskoeffizient $\alpha(193)$ voneinander separiert (Abschnitt 6.2).

6.2 Absorptionseffekte in der optischen Bandlücke

In diesem Abschnitt werden durch die ArF-Laserbestrahlung hervorgerufene Absorptionseffekte im niederenergetischen Bereich der Absorptionsspektren mit Hilfe eines Separationsmodells diskutiert.

6.2.1 Separationsmodell

Durch das in Abschnitt 4.4 dargestellte Verfahren zur Bestimmung der Urbach-Energie E_U wird die niederenergetische Grenze des Urbach-Bereiches bei Photonenenergien zwi-

schen 7,0 eV und 7,2 eV ermittelt. Um Absorptionseffekte in der optischen Bandlücke ($h\nu < 7$ eV) ohne Beeinflussung durch den niederenergetischen Ausläufer $\alpha_U(h\nu)$ des Urbach-Bereiches zu untersuchen, wurde der exponentielle Verlauf $\alpha_U(h\nu)$ bis zu einer Photonenenergie von 5,7 eV mittels

$$\alpha_U(h\nu) = \exp\left(\frac{h\nu}{E_U} + c\right) \quad (6.2)$$

extrapoliert. In Gl. 6.2 ist c eine Konstante und stellt den Ordinatenabschnitt der Geradengleichung zur Bestimmung der Urbach-Energie E_U aus der Darstellung von $\ln \alpha(h\nu)$ dar (Abb. 4.6). Anschließend wurde das Differenzspektrum $\alpha_d(h\nu) = \alpha(h\nu) - \alpha_U(h\nu)$ berechnet (Abb. 6.9).

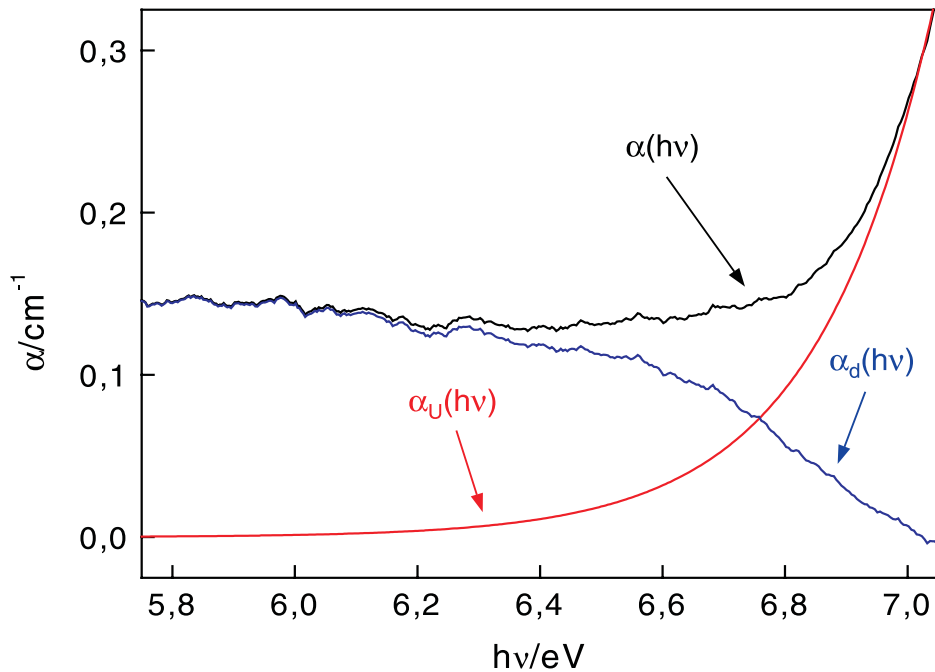


Abbildung 6.9: Darstellung des gemessenen Absorptionsspektrums $\alpha(h\nu)$, des extrapolierten Urbach-Flankenausläufers $\alpha_U(h\nu)$ sowie des Differenzspektrums $\alpha_d(h\nu)$ einer Probe in Abhängigkeit von der Photonenenergie $h\nu$

Um den Einfluß der Unsicherheiten in der Urbach-Energie E_U auf die Differenzspektren zu untersuchen, wurden diese für eine Probe mit dem ermittelten Wert der Urbach-Energie E_U sowie den Grenzwerten $E_{k(min)}$ und $E_{k(max)} = E_{k(min)} + 0,15 \cdot E_{k(min)}$ (vgl. Abschn. 4.4) berechnet (Abb. 6.10). Die in Abb. 6.10 dargestellten Differenzspektren weisen im hochenergetischen Bereich eine größere Abhängigkeit vom Wert der Urbach-Energie E_U auf als im niederenergetischen Bereich, da der Einfluß des Urbach-Flankenausläufers mit wach-

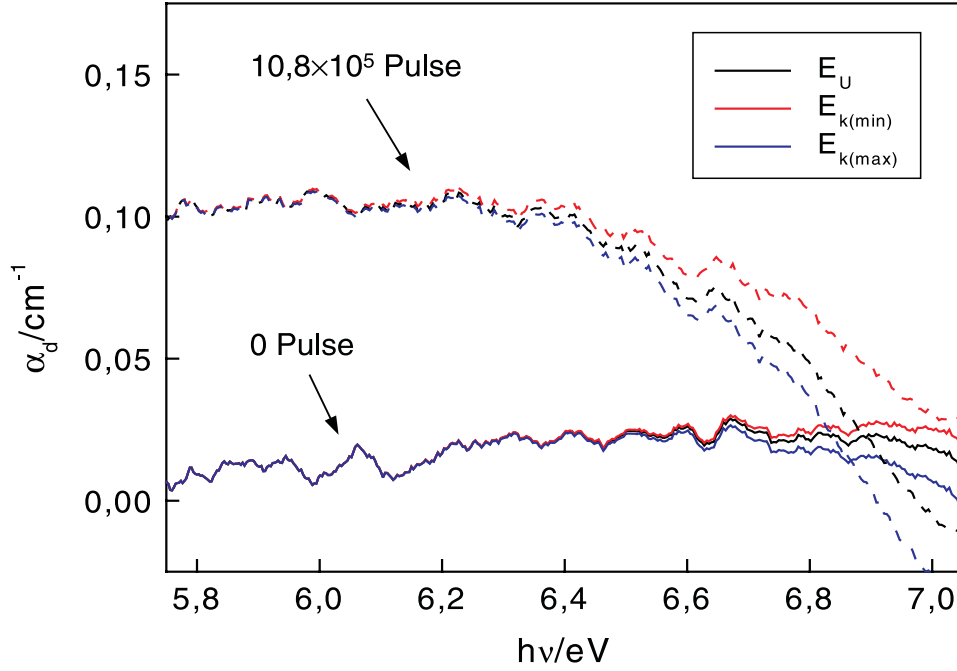


Abbildung 6.10: Differenzspektren $\alpha_d(h\nu)$ einer Probe vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen in Abhängigkeit vom Wert für die Urbach-Energie E_U

sender Photonenenergie zunimmt. Die durch Variation der Urbach-Energie bedingte Unsicherheit der Absorption ist jedoch geringer als die durch Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen hervorgerufene Änderung der Absorption (Abb. 6.10).

6.2.2 Langwellige Absorptionsbanden

Die Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ der untersuchten Proben vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen sind in Tab. 6.5 den mittels Gl. 6.2 berechneten Absorptionskoeffizienten $\alpha_U(193)$ gegenübergestellt. Darin ist zu erkennen, daß die extrapolierten Absorptionskoeffizienten $\alpha_U(193)$ vor und nach der Laserbestrahlung um etwa eine bis 1,5 Größenordnungen geringer sind als die Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$. Der Einfluß des niederenergetischen Bandausläufers auf den Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ ist somit vernachlässigbar.

In Abb. 6.11 sind exemplarisch die mit Hilfe des Separationsverfahrens (Abschnitt 6.2.1) berechneten Differenzspektren α_d einer Probe mit hohem OH-Gehalt vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen dargestellt. Da der Einfluß des Urbach-Flankenausläufers in diesen Spektren mit Hilfe des Separationsverfahrens eliminiert wurde, werden für die im niederenergetischen Bereich der Spektren sichtbare Zunahme der Ab-

Tabelle 6.5: Experimentell bestimmter Absorptionskoeffizient $\alpha(193)$ und mittels Gl.6.2 berechneter Absorptionskoeffizient $\alpha_U(193)$ vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen

Probe	Φ (mJ/cm ²)	0 Laserpulse		10,8·10 ⁵ Laserpulse	
		$\alpha(193)/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_U(193)/\text{cm}^{-1}$	$\alpha(193)/\text{cm}^{-1}$	$\alpha_U(193)/\text{cm}^{-1}$
A2	220	0,03	$7,3 \cdot 10^{-4}$	0,11	$9,7 \cdot 10^{-3}$
B2	220	0,01	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,11	$1,1 \cdot 10^{-2}$
D1	220	0,03	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,13	$1,2 \cdot 10^{-2}$
D2	110	0,03	$8,3 \cdot 10^{-4}$	0,11	$3,5 \cdot 10^{-3}$
D3	170	0,02	$7,4 \cdot 10^{-4}$	0,11	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Y1	220	0,06	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,51	$7,5 \cdot 10^{-2}$

sorption während der Laserbestrahlung zusätzliche Effekte im Material angenommen. Diese Annahme wird auch durch das in Abb. 6.12 dargestellte Differenzspektrum α_d einer Probe mit geringem OH-Gehalt bestätigt. Dieses Spektrum weicht hinsichtlich seiner Struktur sowie der Größe der α -Werte deutlich von dem in Abb. 6.11 dargestellten Spektrum ab. Die Erhöhung der Absorption im niederenergetischen Bereich kann beispielsweise durch lokale Defektbildung im Material hervorgerufen werden (Abschnitt 6.3.4).

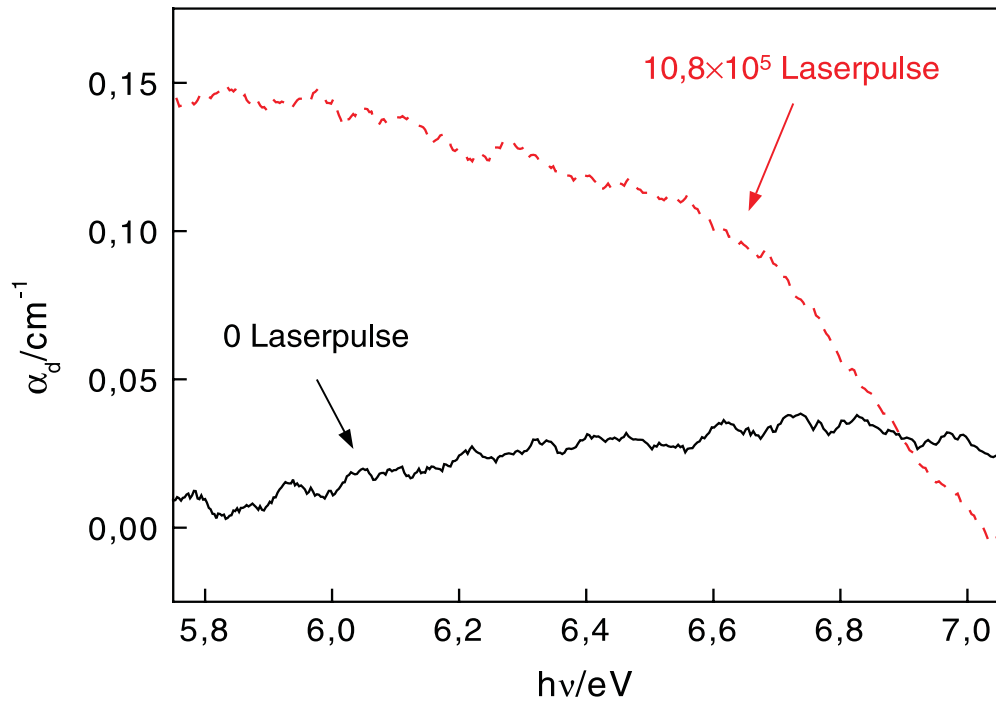


Abbildung 6.11: Differenzspektren $\alpha_d(h\nu)$ einer Probe mit hohem OH-Gehalt vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen

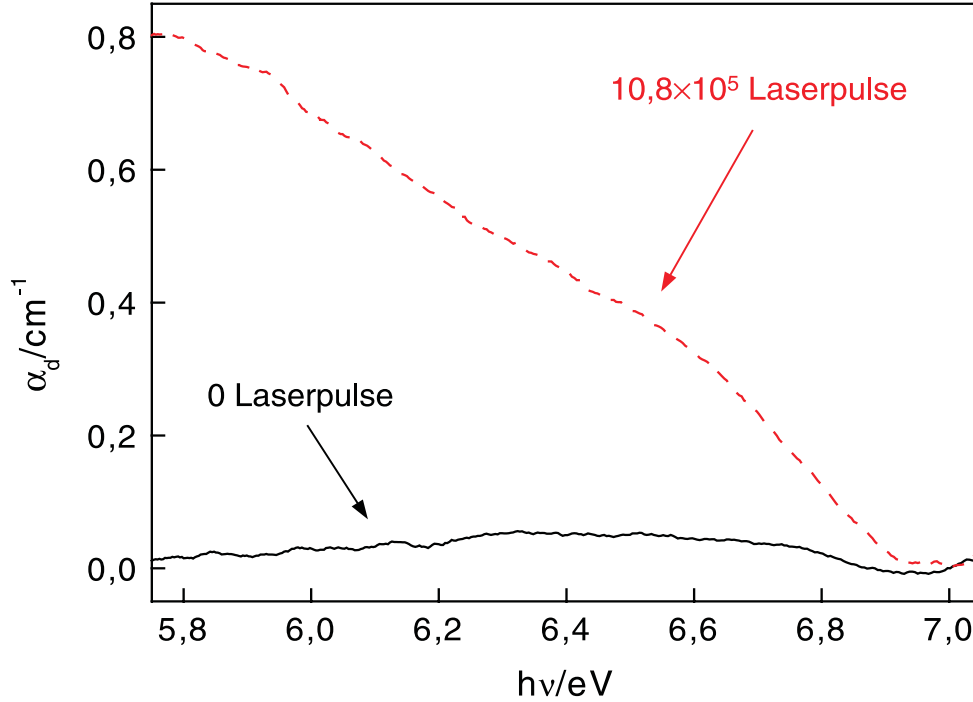


Abbildung 6.12: Differenzspektren $\alpha_d(h\nu)$ einer Probe mit geringem OH-Gehalt vor und nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen

6.3 Physikalische Deutung der Befunde

Die experimentellen Befunde zum Verhalten von Urbach-Energie und optischem Bandabstand unter ArF-Laserbestrahlung werden miteinander verglichen und diskutiert. Anschließend wird die beobachtete Erhöhung der Absorption in der optischen Bandlücke anhand von Befunden aus der Literatur diskutiert.

6.3.1 Energieeintrag in das Material

In Kapitel 2 wurde dargestellt, daß der Verlauf der Absorptionskante maßgeblich durch die strukturelle Ordnung im Material bestimmt wird. Der vorhandene Grad an struktureller Ordnung kann durch einen Energieeintrag (thermisch oder photonisch) in das Material verringert werden. Diese Veränderung wirkt sich auf die Form und die Lage der Absorptionskante aus, deren Verlauf durch die Urbach-Energie E_U und den optischen Bandabstand E_O charakterisiert werden kann.

Der Einfluß des thermischen Energieeintrages auf den Verlauf der Absorptionskante wurde in der Literatur für verschiedene Materialien untersucht [47–51]. In diesen Experimenten

wird dem gesamten Material kontinuierlich Energie in Form von Wärme zugeführt. Die Urbach-Energie wird dabei mit steigender Temperatur stetig größer, während der optische Bandabstand geringer wird. Beide Größen weisen in allen untersuchten Materialien den jeweils gleichen Verlauf auf, der mittels Gl. 2.3 bzw. Gl. 2.4 beschrieben werden kann. Die charakteristischen Eigenschaften der verschiedenen Materialien werden durch Unterschiede in den Absolutwerten von Urbach-Energie und optischem Bandabstand sowie durch unterschiedliche Werte der Parameter in Gl. 2.3 bzw. Gl. 2.4 repräsentiert.

Aus der bisher zugänglichen Literatur sind keine Untersuchungen zum Einfluß des photonischen Energieeintrages durch UV-Laserbestrahlung auf den Verlauf der Absorptionskante von synthetischem Quarzglas bekannt. In diesem Fall erfolgt der Energieeintrag in das Material durch die lokale Absorption von Laserphotonen an mikroskopischen Defektstrukturen des $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerkes. Zur Relaxation des elektronisch angeregten Zustandes stehen grundsätzlich mehrere Wege offen. Eine Möglichkeit besteht in der vollständigen Umwandlung der absorbierten Photonenenergie in thermische Energie. Dabei kommt es zu einer lokalen Aufheizung, die aufgrund von Ausgleichsprozessen (z. B. Wärmeleitung) zu einer Erwärmung des Materials auf eine mittlere Temperatur führt.

In Abschnitt 4.3 wurde die durch die Laserbestrahlung verursachte maximale Temperaturerhöhung der Proben während der Bestrahlung mit $3,6 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen bei einer Fluenz von 220 mJ/cm^2 und einer Repetitionsrate von 50 Hz zu etwa 95°C abgeschätzt. Das entspricht einer Erhöhung der Urbach-Energie um etwa 8 meV [44] und ist geringer als die in Abschnitt 5.3 dargestellte Änderung der Urbach-Energie von etwa 24 meV (Faktor 3). Im Gegensatz dazu entspricht die laserinduzierte Temperaturerhöhung der Proben einer Verringerung des optischen Bandabstandes um etwa 70 meV [44] und ist nur wenig geringer als die in Abschnitt 5.3 dargestellte Abnahme des optischen Bandabstandes um etwa 90 meV (Faktor 1,3). Andererseits entspricht die laserinduzierte Änderung von Urbach-Energie und optischem Bandabstand einer Erhöhung der Probentemperatur um etwa 250°C bzw. 150°C [44] und ist somit deutlich größer als die abgeschätzte maximale Temperaturerhöhung um etwa 95°C (Faktor 2,6 bzw. 1,6).

Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Relaxation des energetisch angeregten Zustandes von synthetischem Quarzglas nicht ausschließlich durch Umwandlung der absorbierten Photonenenergie in thermische Energie, sondern auch durch andere Prozesse im Material

bestimmt wird. Die Relaxation kann beispielsweise auch durch das Aufbrechen bzw. die Umstrukturierung von Bindungen im Material erfolgen (Defekterzeugung und Defektumwandlung). Dabei wirken sich die beiden Relaxationsmechanismen unterschiedlich stark auf die Urbach-Energie und den optischen Bandabstand aus.

Im thermodynamischen Sinn gesehen, befindet sich das System $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ z. B. im metastabilen Ausgangszustand K_1^0 (Abb. 6.13). Das System $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ kann in einen energetisch höheren metastabilen Zustand $K_1^\#$ transformiert werden, indem es gemäß $\Delta E_{th} = m \cdot c \cdot \Delta T$ aufgeheizt wird. In den in der Literatur beschriebenen Experimenten wird das System durch kontinuierlichen Energieeintrag vom Ausgangszustand nacheinander in unterschiedliche, höherenergetische Zustände transformiert.

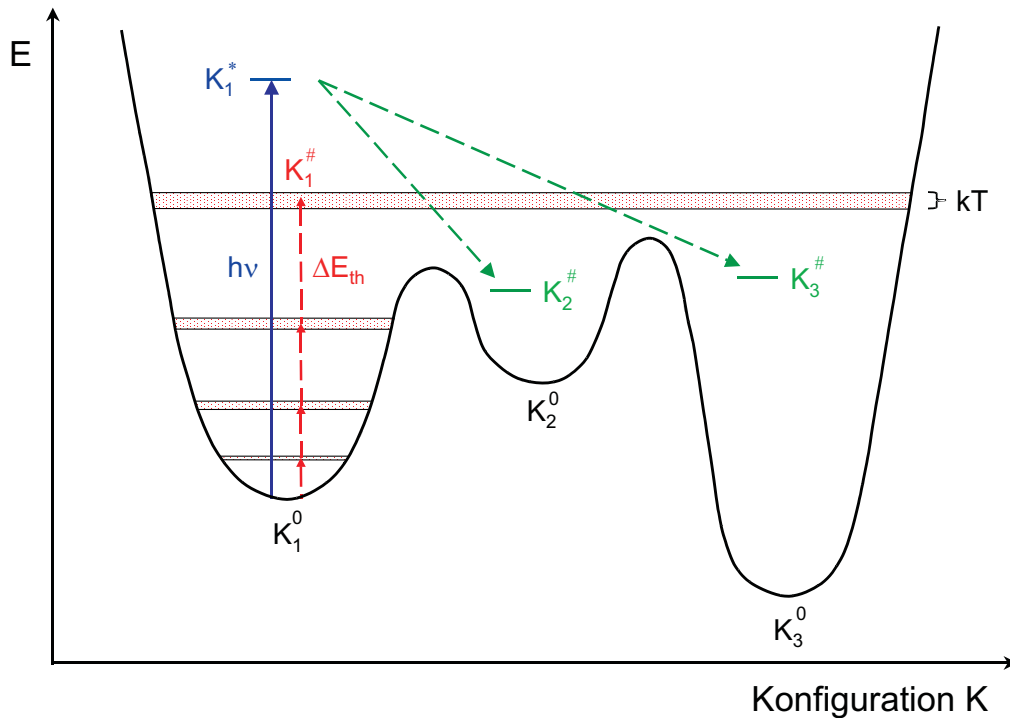


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung des thermischen und photonischen Energieeintrages im synthetischen Quarzglas

Im Gegensatz dazu transformiert die Absorption von Photonen eines Laserpulses das System $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ vom metastabilen Ausgangszustand K_1^0 in einen energetisch höheren metastabilen Zustand K_1^* . Der Zustand K_1^* kann z. B. strahlungslos in einen anderen metastabilen Zustand ($K_2^\#$ oder $K_3^\#$) relaxieren (Abb. 6.13).

Thermodynamisch gesehen, repräsentieren die aus den Absorptionsspektren ermittelten Werte von Urbach-Energie und optischem Bandabstand den Zustand des makroskopischen

Systems $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ im von der Deuteriumlampe durchstrahlten Probenvolumen V . Beide Größen werden dabei unterschiedlich stark durch die möglichen Relaxationsmechanismen des elektronisch angeregten Zustandes beeinflusst. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die experimentellen Befunde zum Verhalten von Urbach-Energie und optischem Bandabstand separat zu diskutieren.

6.3.2 Urbach-Energie

Das makroskopische System $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ im durchstrahlten Probenvolumen V kann man sich aus Volumenelementen ΔV zusammengesetzt vorstellen, wobei in jedem ΔV kein oder nur ein lokaler Defektzustand vorliegen soll. Der Zustand von ΔV ist durch seine thermischen und strukturellen Verhältnisse bestimmt, während der Zustand des makroskopischen Systems den gewichteten Mittelwert der Zustände aller Volumenelemente repräsentiert. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß nur in defekthaltigen Volumenelementen Absorption und damit auch eine Zustandsänderung stattfindet. Weiterhin werden nur zwei mögliche Zustände der defekthaltigen Volumenelemente angenommen, der unbestrahlte Zustand mit relativ hoher Ordnung und der bestrahlte Zustand mit relativ niedriger Ordnung. Durch den Absorptionsprozeß werden Volumenelemente aus dem Zustand mit relativ hoher Ordnung in den Zustand mit relativ niedriger Ordnung transformiert. Mit fortschreitender Laserbestrahlung wird die Anzahl der Volumenelemente im Zustand relativ niedriger Ordnung größer, während die Anzahl der Volumenelemente im Zustand relativ hoher Ordnung abnimmt. Dieser Prozeß ist begrenzt und führt damit zu dem beobachteten Sättigungsverhalten der Urbach-Energie des makroskopischen Systems während der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen. Die daraus resultierende Amplitude ΔE_U der Urbach-Energie weist eine nichtlineare Abhängigkeit von der Fluenz Φ auf, wobei der Anstieg von ΔE_U mit steigender Fluenz geringer wird (Abschnitt 6.1.2). In den Ausheilphasen von 22 Stunden Dauer bleibt die Urbach-Energie im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung der Urbach-Energie durch irreversible Veränderungen im Material hervorgerufen wird, die eine nichtlineare Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis aufweisen. Eine Aussage über die Mechanismen, die zum beobachteten Verhalten der Urbach-Energie während der Laserbestrahlung führen, kann anhand der vorhandenen Daten noch nicht getroffen werden.

6.3.3 Optischer Bandabstand

Der optische Bandabstand wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer geringer. In den Ausheilphasen von 22 Stunden Dauer ist ein deutlicher Wiederanstieg des optischen Bandabstandes zu erkennen, wobei diese Zunahme nicht bis auf den Ausgangswert vor der Laserbestrahlung erfolgt. Dies deutet darauf hin, daß sich die laserinduzierte Änderung des optischen Bandabstandes aus einem permanenten und einem reversiblen Anteil zusammensetzt. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß der permanente Anteil wesentlich durch Strukturänderungen hervorgerufen wird, während der reversible Anteil durch thermische Prozesse bestimmt wird. Damit kann für die laserinduzierte Änderung des strukturellen Anteiles ein dem Langzeitverhalten der Urbach-Energie analoger Prozeß angenommen werden. Gleichzeitig führt die Laserbestrahlung aufgrund der Absorption von Laserenergie zu einer Erwärmung der Proben im Bestrahlungsgebiet. Die Temperaturdifferenz ΔT zwischen bestrahlten und unbestrahlten Gebieten der Probe führt nach $dQ/dt \propto \Delta T$ zur Wärmeableitung. Mit fortschreitender Laserbestrahlung kommt es im Material zur Ausbildung eines zeitlich konstanten Temperaturgradienten und damit zu einem Gleichgewicht zwischen Erwärmung und Wärmeableitung. Dies begrenzt die Temperaturerhöhung der Proben und führt zu einem Sättigungsverhalten des thermischen Anteiles in den jeweiligen Bestrahlungsphasen. Das in Abschnitt 6.1.2 diskutierte Langzeitverhalten repräsentiert somit die Überlagerung von strukturell und thermisch bedingten Änderungen des optischen Bandabstandes während der Laserbestrahlung.

In Abschnitt 6.1.3 wurde gezeigt, daß der optische Bandabstand mit wachsender Urbach-Energie linear abnimmt, wenn man alle Werte mit Ausnahme der jeweils ersten Werte nach den Bestrahlungspausen berücksichtigt. Dabei unterscheiden sich die Gradienten dE_O/dE_U bei der Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen deutlich (Abb. 6.7). Die Korrelation zwischen den beiden Größen stellt sich anders dar, wenn man zwischen den kalten Proben ganz am Anfang der Bestrahlung bzw. nach 22 Stunden Bestrahlungspause und den unter ArF-Laserbestrahlung erwärmten Proben unterscheidet. Im Gegensatz zu Abb. 6.7 werden in Abb. 6.14 zunächst nur die Werte des optischen Bandabstandes unmittelbar nach erfolgter Laserbestrahlung dargestellt (offene Symbole, warme Probe). Für diese weist der optische Bandabstand eine nichtlineare Abhängigkeit von der Urbach-Energie auf. Dabei unterscheiden sich die Kurvenverläufe bei der Bestrahlung mit

unterschiedlichen Fluenzen deutlich. Dies wird vermutlich durch die verschieden starke Erwärmung der Proben hervorgerufen.

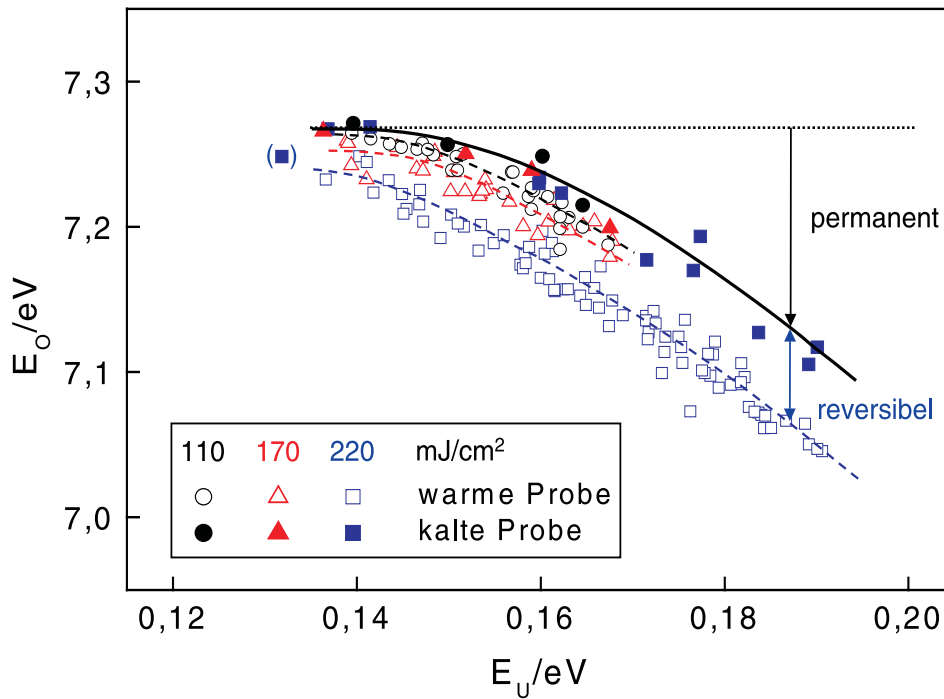


Abbildung 6.14: Korrelation zwischen Urbach-Energie und optischem Bandabstand der kalten Proben (volle Symbole, durchgezogene Linie) und der unter ArF-Laserbestrahlung erwärmten Proben (offene Symbole, gestrichelte Linie)

Zusätzlich ist in Abb. 6.14 der optische Bandabstand der kalten Proben vor der Bestrahlung bzw. nach jeweils 22 Stunden Bestrahlungspause dargestellt. Im Gegensatz zum optischen Bandabstand der erwärmten Proben kann dieser durch einen einzigen, nicht von der Fluenz abhängigen Kurvenverlauf dargestellt werden. Dabei weist der optische Bandabstand der kalten Proben ebenfalls eine nichtlineare Abhängigkeit von der Urbach-Energie auf. Da nach Beendigung der dritten Bestrahlungsphase kein Spektrum der vollständig erkalteten Probe aufgenommen wurde, war es erforderlich, die entsprechenden Werte von Urbach-Energie und optischem Bandabstand auf eine andere Weise zu ermitteln. Aufgrund der in den Bestrahlungspausen im Rahmen der Meßgenauigkeit konstanten Urbach-Energie wurde für diese der Wert vom Ende der dritten Bestrahlungsphase angenommen. Im Gegensatz dazu wurde der optische Bandabstand aus dem Mittelwert der Wiederanstiege in der ersten und zweiten Bestrahlungspause berechnet. Die laserinduzierte Abnahme des optischen Bandabstandes der erwärmten Proben relaxiert in den Bestrahlungspausen teilweise und führt damit zu einem Wiederanstieg des

optischen Bandabstandes. Dieser erhöhte Wert gehört zu den kalten Proben und ist kleiner als der Ausgangswert vor der Laserbestrahlung. Die laserinduzierte Änderung des optischen Bandabstandes der erwärmten Proben setzt sich somit aus einem reversiblen und einem permanenten Anteil zusammen (Abb. 6.14). Im Gegensatz dazu repräsentiert der optische Bandabstand der kalten Proben ausschließlich den permanenten Anteil der laserinduzierten Änderung. Nimmt man an, daß der reversible Anteil ausschließlich durch thermische Prozesse und der permanente Anteil ausschließlich durch strukturelle Änderungen hervorgerufen wird, so repräsentiert der optische Bandabstand der kalten Proben, analog zur Urbach-Energie, die laserinduzierte Strukturänderung im Material. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Urbach-Energie und optischem Bandabstand deutet darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung dieser Größen durch unterschiedliche strukturelle Änderungen im Material hervorgerufen wird. Diese Änderungen können auch Teilprozesse einer einzigen, komplexen Strukturänderung wie z. B. das Aufbrechen einer Bindung und die anschließende Anlagerung von Wasserstoff sein.

6.3.4 Langwellige Absorption

In Abschnitt 6.2.2 wurde gezeigt, daß die Absorption im niederenergetischen Bereich der Spektren ($h\nu \leq 7$ eV) während der Laserbestrahlung zunimmt. Da der Einfluß des Urbach-Flankenausläufers mit Hilfe des Separationsverfahrens (Abschnitt 6.2.1) eliminiert wurde, muß die Erhöhung der Absorption durch andere Effekte im Material, z. B. lokale Defektbildung, verursacht werden. Aus der Literatur ist eine Absorptionsbande bei einer Photonenenergie von 5,8 eV mit einer Halbwertsbreite von 0,8 eV (FWHM) bekannt, die durch das E'_γ -Defektzentrum hervorgerufen wird [17]. Eine weitere Absorptionsbande zwischen 6,8 und 7,0 eV mit einer Halbwertsbreite von etwa 0,4 eV (FWHM) wird dem ODCII-Defektzentrum zugeordnet [17]. Nachfolgend wird der Versuch unternommen, die ermittelte Absorption α_d im niederenergetischen Bereich der Spektren auf die aus der Literatur bekannte Defektabsorption zurückzuführen. Dafür wurde das Absorptionsspektrum α_d einer Probe nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ Laserpulsen durch die Überlagerung von zwei gaussförmigen Banden B_i mit der Bandenintensität A_i , der Bandenlage E_i und der Halbwertsbreite w_i gemäß

$$\alpha_d(h\nu) = \sum_{i=1}^2 \frac{A_i}{w_i \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp\left(-2 \cdot \frac{(h\nu - E_i)^2}{w_i^2}\right) \quad (6.3)$$

berechnet und in Abb. 6.15 und 6.16 dargestellt.

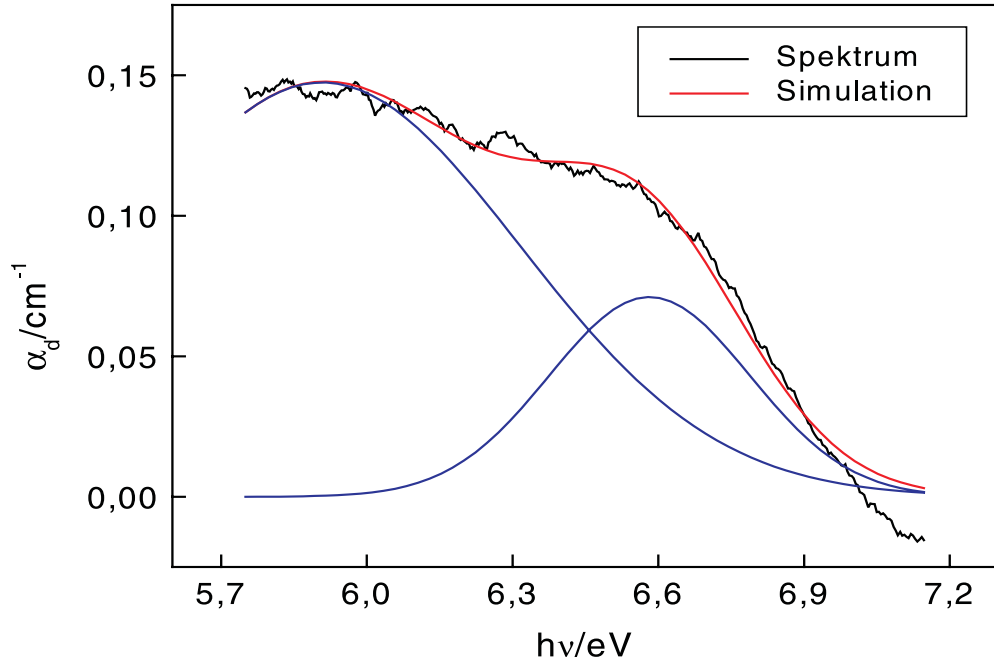


Abbildung 6.15: Absorptionsspektrum α_d und Simulation durch zwei gaussförmige Banden für eine Probe mit hohem OH-Gehalt nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen

Abb. 6.15 und 6.16 zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Deshalb wurde das Verfahren auch auf die Absorptionsspektren der anderen untersuchten Proben angewendet. In Tab. 6.6 sind die Parameter der gaussförmigen Banden für alle untersuchten Proben aufgeführt.

Tabelle 6.6: Parameter A_i , E_i und w_i der gaussförmigen Banden B_1 und B_2 zur Simulation des Verlaufes der Absorption α_d im niederenergetischen Bereich der Spektren

Probe	Φ (mJ/cm ²)	Bande B ₁			Bande B ₂		
		E_1 /eV	w_1 /eV	A_1 /cm ⁻¹	E_2 /eV	w_2 /eV	A_2 /cm ⁻¹
A2	220	5,9	0,8	0,10	6,5	0,5	0,03
B2	220	5,9	0,8	0,11	6,6	0,4	0,04
D1	220	5,9	0,8	0,15	6,6	0,4	0,04
D2	110	5,9	0,9	0,11	6,7	0,7	0,06
D3	170	6,0	0,9	0,11	6,7	0,6	0,04
Y1	220	5,8	0,9	0,85	6,5	0,4	0,11

Daraus ergibt sich für die Absorptionsbande des E'_γ -Defektzentrums eine Bandenlage von 5,9 eV bei einer Halbwertsbreite von 0,9 eV, während die dem ODCII-Defektzentrum

zugeordnete Absorptionsbande bei einer Photonenenergie von 6,6 eV liegt und eine Halbwertsbreite von 0,5 eV aufweist. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Parametern der beiden Absorptionsbanden überein. Die etwas höhere Abweichung der Bandenlage E_1 des ODCII-Defektzentrums um etwa 0,3 eV vom Literaturwert wird dabei vermutlich durch den größeren Einfluß des Urbach-Flankenausläufers in diesem Bereich der Spektren hervorgerufen. Die in Abschnitt 6.1.2 diskutierte laserinduzierte Erhöhung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(193)$ ergibt sich somit aus der Überlagerung der Absorptionsbanden des E'_γ - und des ODCII-Defektzentrums.

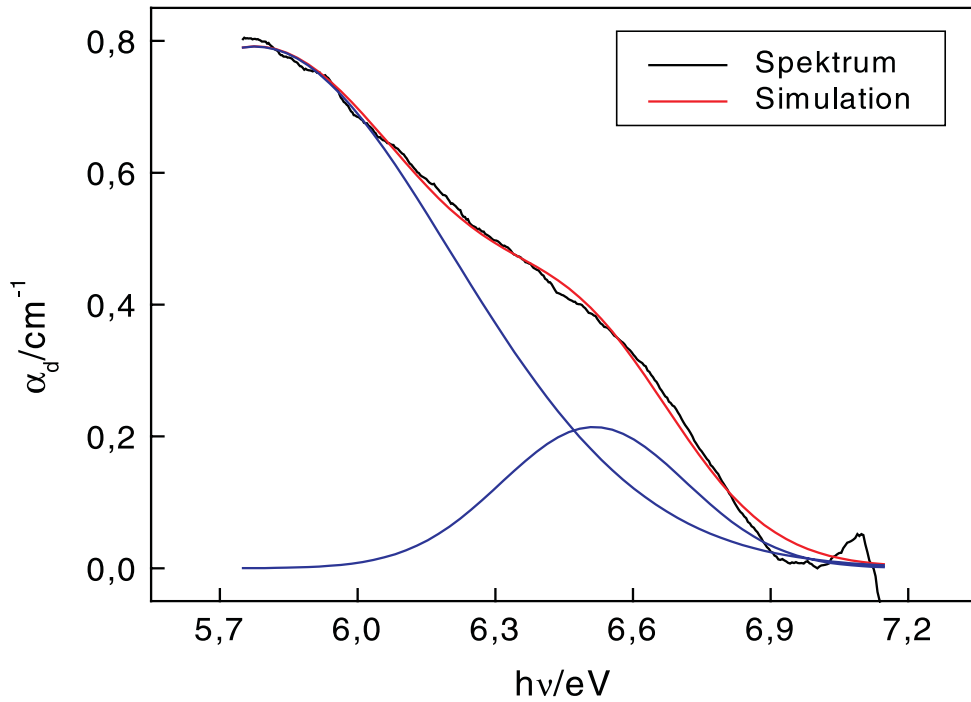


Abbildung 6.16: Absorptionsspektrum α_d und Simulation durch zwei gaussförmige Banden für eine Probe mit geringem OH-Gehalt nach der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Änderung von Urbach-Energie und optischem Bandabstand von synthetischem Quarzglas unter ArF-Pulslaserstrahlung untersucht. Dazu wurden die Proben mit insgesamt $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen bei unterschiedlichen Fluenzen mit einer Repetitionsrate von 50 Hz bestrahlt, wobei vor der Bestrahlung und nach jeweils $4 \cdot 10^4$ Laserpulsen ein Transmissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 116,5 nm bis 223,5 nm aufgenommen wurde. Die Gesamtbestrahlung wurde in drei Phasen mit jeweils $3,6 \cdot 10^5$ Laserpulsen unterteilt, um das Ausheilverhalten der Proben zu drei verschiedenen Zeitpunkten der Laserbestrahlung zu untersuchen. Die Zeit zwischen den Bestrahlungsphasen betrug 22 Stunden.

Die quantitative Bestimmung der Urbach-Energie erfolgte mittels eines rechnergestützten Verfahrens, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde. Darauf basierend erfolgte die Bestimmung des optischen Bandabstandes, indem angenommen wurde, daß die niederenergetische Grenze des Tauc-Bereiches mit der hochenergetischen Grenze des Urbach-Bereiches identisch ist.

Die Urbach-Energie wird mit zunehmender Bestrahlungsdauer stetig größer, während der optische Bandabstand geringer wird. Das Langzeitverhalten der beiden Größen weist während der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ ArF-Laserpulsen einen asymptotischen Kurvenverlauf auf, der mit einem einfachen kinetischen Modell beschrieben werden kann. Die daraus resultierenden Modellparameter von Urbach-Energie und optischem Bandabstand weisen in Abhängigkeit von der Fluenz ein unterschiedliches Verhalten auf. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung der beiden Größen durch verschiedene

Prozesse hervorgerufen wird. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die laserinduzierte Änderung von Urbach-Energie und optischem Bandabstand durch den selben Prozeß im Material verursacht wird, der sich allerdings unterschiedlich auf die Änderung dieser Größen auswirkt.

Da die Photonenenergie des ArF-Lasers kleiner als der optische Bandabstand von synthetischem Quarzglas ist, erfolgt der Energieeintrag in das Material durch lokale Absorption von Laserphotonen an mikroskopischen Defektstrukturen des $\text{SiO}_{4/2}$ -Netzwerkes. Die Relaxation des elektronisch angeregten Zustandes erfolgt sowohl durch Umwandlung der absorbierten Photonenenergie in thermische Energie als auch durch strukturelle Veränderungen im Material. Der Einfluß der laserinduzierten Temperaturerhöhung der Proben auf die Urbach-Energie wurde während der Bestrahlung mit $3,6 \cdot 10^5$ Laserpulsen zu etwa 8 meV [44] abgeschätzt und ist geringer als die Änderung der Urbach-Energie um etwa 24 meV. Im Gegensatz dazu entspricht die laserinduzierte Temperaturerhöhung der Proben einer Verringerung des optischen Bandabstandes um etwa 70 meV [44] und ist nur wenig geringer als die beobachtete Abnahme des optischen Bandabstandes um etwa 90 meV. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Urbach-Energie und der optische Bandabstand unterschiedlich stark durch die möglichen Relaxationsmechanismen beeinflußt werden.

In den Bestrahlungspausen nach $3,6 \cdot 10^5$ und $7,2 \cdot 10^5$ Laserpulsen bleibt die Urbach-Energie im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Dies deutet darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung der Urbach-Energie durch permanente Veränderungen im Material hervorgerufen wird. Das Verhalten der Urbach-Energie während der Bestrahlung mit $10,8 \cdot 10^5$ Laserpulsen kann mit einer laserinduzierten Defekterzeugung im Material erklärt werden, wobei angenommen wird, daß thermische Prozesse keinen Einfluß auf die Urbach-Energie haben. Die aus dem Sättigungsverhalten der Urbach-Energie resultierende Amplitude ΔE_U weist eine nichtlineare Abhängigkeit von der Fluenz auf, wobei der Anstieg von ΔE_U mit steigender Fluenz geringer wird. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung der Urbach-Energie durch irreversible Veränderungen im Material hervorgerufen wird, die eine nichtlineare Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis aufweisen.

Im Gegensatz zur Urbach-Energie weist der optische Bandabstand in den Bestrahlungspausen einen deutlichen Wiederanstieg auf, wobei die Zunahme nicht bis auf den Ausgangswert vor der Laserbestrahlung erfolgt. Dies deutet darauf hin, daß sich die laser-

induzierte Änderung des optischen Bandabstandes aus einem permanenten und einem reversiblen Anteil zusammensetzt. Der permanente Anteil wird ausschließlich durch den optischen Bandabstand der kalten Proben vor der Laserbestrahlung bzw. nach jeweils 22 Stunden Bestrahlungspause repräsentiert, während sich der optische Bandabstand der erwärmten Proben aus der Überlagerung des permanenten und des reversiblen Anteiles ergibt. Nimmt man an, daß der reversible Anteil ausschließlich durch thermische Prozesse und der permanente Anteil ausschließlich durch strukturelle Änderungen hervorgerufen wird, so repräsentiert der optische Bandabstand der kalten Proben, analog zur Urbach-Energie, die laserinduzierte Strukturänderung im Material.

Der optische Bandabstand der erwärmten Proben weist eine nichtlineare Abhängigkeit von der Urbach-Energie auf. Dabei unterscheiden sich die Kurvenverläufe bei der Bestrahlung mit unterschiedlichen Fluenzen deutlich. Dies wird vermutlich durch die verschieden starke Erwärmung der Proben hervorgerufen. Im Gegensatz dazu kann der optische Bandabstand der kalten Proben durch einen einzigen, nicht von der Fluenz abhängigen Kurvenverlauf dargestellt werden und weist ebenfalls eine nichtlineare Abhängigkeit von der Urbach-Energie auf. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Urbach-Energie und optischem Bandabstand der kalten Proben deutet darauf hin, daß die laserinduzierte Änderung dieser Größen durch unterschiedliche strukturelle Änderungen im Material hervorgerufen wird. Diese Änderungen können auch Teilprozesse einer einzigen, komplexen Strukturänderung wie z. B. das Aufbrechen einer Bindung und die anschließende Anlagerung von Wasserstoff sein.

Zusätzlich wurde die laserinduzierte Änderung der Absorption im niederenergetischen Bereich der Spektren ($h\nu < 7$ eV) während der ArF-Pulslaserbestrahlung untersucht. Dazu wurde der Einfluß des niederenergetischen Urbach-Flankenausläufers auf diesen Bereich der Spektren mit Hilfe eines Separationsverfahrens eliminiert. Nach Separation des Urbach-Flankenausläufers läßt sich die laserinduzierte Erhöhung der Absorption im niederenergetischen Bereich der Spektren auf die Überlagerung der Absorptionsbanden des E'_γ - und des ODCII-Defektzentrums zurückführen. Aus den Absorptionsspektren ergibt sich für die Absorptionsbande des E'_γ -Defektzentrums eine Bandenlage von 5,9 eV bei einer Halbwertsbreite von 0,9 eV, während die dem ODCII-Defektzentrum zugeordnete Absorptionsbande bei einer Photonenenergie von 6,6 eV liegt und eine Halbwertsbreite

von 0,5 eV aufweist. Diese Werte stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Parametern der beiden Absorptionsbanden überein [17].

Ausblick

Durch die Kombination eines Vakuum-UV-Spektrometers mit einem Aufbau zur gleichzeitigen UV-Pulslaserbestrahlung ist es möglich, Transmissionsspektren im Vakuum-UV-Bereich während der Laserbestrahlung aufzunehmen. Die Analyse der Spektren kann mit drei Gittern mit 300, 600 und 1200 Linien/mm erfolgen. Der Einsatz einer CCD-Kamera als Detektor ermöglicht die breitbandige Spektrenaufnahme (Polychromator). Die Detektionsdauer beträgt etwa 10 Sekunden und wird maßgeblich durch die derzeitige manuelle Durchführung des Meßprozesses bestimmt. Während der Laserbestrahlung befinden sich die Proben im Vakuum und werden weder geheizt noch gekühlt. Durch die Absorption von Laserenergie kommt es zu einer Erwärmung der Probe. Die Wärmeableitung erfolgt über die Kontaktfläche von Probe und Probenhalter und führt zur Ausbildung einer inhomogenen Temperaturverteilung im Beobachtungsgebiet.

Mit dem derzeit realisierten Stand der Meßtechnik und den experimentellen Bedingungen ist ausschließlich der Nachweis von permanenten bzw. von reversiblen Veränderungen mit Relaxationszeiten größer als 10 Sekunden möglich. Davon ausgehend ergeben sich die folgenden Ansatzpunkte für technische bzw. experimentelle Modifikationen für zukünftige Untersuchungen.

1. Die Nachweisempfindlichkeit der vorhandenen Apparatur kann durch eine Vergrößerung des Signal-Rausch-Verhältnisses erhöht werden:
 - (a) Dies ist durch eine Vergrößerung des Bestrahlungsquerschnittes der Proben möglich, wodurch der Spalt zwischen Probenkammer und Polychromator besser ausgeleuchtet wird und mehr Licht auf die Detektorfläche fällt.
 - (b) Durch den Einsatz des Gitters mit 1200 Linien/mm halbiert sich das detektierte Dispersionsgebiet. Gleichzeitig verdoppelt sich die Anzahl der in jedem Wellenlängenintervall detektierten Meßwerte. Dies führt zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor $\sqrt{2}$. Zusätzlich dazu wird die spektrale Auflösung des VUV-Spektrometers größer.

2. Der Nachweis sehr geringer Lichtintensitäten ist durch die Verwendung eines Photomultipliers als Detektor möglich (Monochromatorbetrieb). In Kombination mit einem Lock-In-Verstärker können damit auch geringe Intensitätsänderungen registriert werden.
3. Durch den Einbau eines verschiebbaren großen Probenhalters sind Untersuchungen von langen Proben an unterschiedlichen Probenpositionen möglich. Damit ist eine einfache Variation der Bestrahlungsbedingungen (Fluenz) möglich.
4. Die Experimente können in einer Inertgasatmosphäre wie z. B. Helium durchgeführt werden. Dies ermöglicht die Wärmeabgabe über die gesamte Probenoberfläche und führt damit zu einer verringerten Probenaufheizung unter Laserbestrahlung sowie zu einer homogenen Temperaturverteilung in den Proben.
5. Durch den Einsatz eines Kryostaten bzw. einer Probenheizung sind Untersuchungen bei unterschiedlichen Probentemperaturen möglich.
6. Durch den Einbau eines Lichtmodulators kann das Licht der Deuteriumlampe in definierten (kurzen) Zeitabständen zur Spektrenaufnahme freigegeben werden. Eine variabel regelbare Verzögerungseinheit ermöglicht die Spektrenaufnahme zu verschiedenen Zeitpunkten nach dem Laserpuls.
7. Die Zeitdauer zwischen zwei Laserpulsen kann durch Variation der Repetitionsrate des Lasers in weiten Grenzen variiert werden.
8. Die Probenbestrahlung kann durch Einsatz von zwei Lasern im Doppelpulsbetrieb erfolgen. Dabei können die Laser sowohl mit identischen Wellenlängen als auch mit unterschiedlichen Wellenlängen bei variabler Verzögerungszeit betrieben werden.

Diese Modifikationen eröffnen neue Untersuchungsmöglichkeiten. Als Beispiele hierfür seien genannt:

1. Die Untersuchung kleiner Effekte wie z. B. ein mögliches Ausheilen der Urbach-Energievergrößerung nach der Laserbestrahlung wird durch Modifikation 1 und Modifikation 2 ermöglicht.

2. Durch Modifikation 3 sind z. B. feinstufige Untersuchungen von Fluenz- bzw. Dosisabhängigkeiten der Urbach-Energie und des optischen Bandabstandes möglich.
3. Die Verringerung der laserinduzierten Probenaufheizung durch Modifikation 4 unterstützt oder erzielt z.B. im Fall des optischen Bandabstandes die Separation von permanenten und transienten Effekten.
4. Ein wichtiger Aspekt, der zu einem besseren Verständnis der optischen Degradation von synthetischen Quarzgläsern beitragen kann, ist die Untersuchung der Relaxationskinetik von transienten Effekten im Material:
 - (a) Bei diffusionskontrollierten Prozessen beeinflusst die Temperaturabhängigkeit der Diffusion der beteiligten Species maßgeblich die Relaxationszeiten transienter Effekte, deren Untersuchung durch Modifikation 5 möglich wird.
 - (b) Durch die Modifikationen 6 und 7 können transiente Effekte hinsichtlich ihres zeitlichen Relaxationsverhaltens untersucht werden.
5. Durch Modifikation 8 können die im Material ablaufenden laserinduzierten Mechanismen selektiv angeregt und nachgewiesen werden.

Diese Untersuchungen sowie auch Kombinationen davon ermöglichen die Evaluierung von synthetischen Quarzgläsern in relativ kurzen Meßzeiten und können zu einem besseren Verständnis der optischen Degradation beitragen. Als ausgewähltes Beispiel sei hier der Nachweis der im Material ablaufenden Mechanismen bei der wechselseitigen Umwandlung von E'- in Si-H-Zentren und von NBOH- in Si-OH-Zentren genannt. Durch geeignete Kombination von Untersuchungsmöglichkeiten kann auch die Separation von sich überlagernden Effekten und damit ihre Zuordnung zu konkreten Materialveränderungen ermöglicht werden.

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten experimentellen Befunde resultieren aus der Untersuchung von synthetischen Quarzgläsern mit hohem OH-Gehalt. Darüber hinausgehend können die vorgestellten Untersuchungsmethoden auch auf synthetische Quarzgläser mit anderen Materialeigenschaften wie z. B. OH-armes, fluorhaltiges Quarzglas angewendet werden. Durch die Fluordotierung verschiebt sich die Absorptionskante in den kurzwelligen Spektralbereich, wodurch diese Gläser ein geeignetes optisches Material für den

Einsatz unter F_2 -Laserbestrahlung sind [68, 69]. Eine Alternative für den Einsatz in F_2 -Laseranwendungen stellen kristalline Materialien wie z. B. CaF_2 oder BaF_2 dar [68], deren optische Degradation ebenfalls mit den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungsmethoden evaluiert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, A. Grenville, A. K. Bates, and C. Van Peski. Excimer-laser-induced degradation of fused silica and calcium fluoride for 193-nm lithographic applications. *Opt. Lett.*, 24:58–60, 1999.
- [2] J. Moll. ArF Laser Induced Absorption in Fused Silica Exposed to Low Fluence at 2000 Hz. *Proc. SPIE*, 4346:1272–1279, 2001.
- [3] W. Triebel, S. Bark-Zollmann, C. Mühlig, J. Alkemper, F. Coriand, and A. Voitsch. Evaluation of Fused Silica for Excimer Laser Application by Short Time Diagnostics. *Proc. SPIE*, 4103:1–11, 2000.
- [4] C. Mühlig, S. Kufert, S. Bark-Zollmann, and W. Triebel. Measuring Small Absorption Losses of Laser Pulses in Fused Silica by a Pump and Probe Technique. *Proc. SPIE*, 4449:13–21, 2001.
- [5] R. J. Araujo, N. F. Borrelli, and C. Smith. Induced Absorption in Silica (A Preliminary Model). *Proc. SPIE*, 3424:2–9, 1998.
- [6] J. Moll. Assessing Damage for UV-Laser-Resistant Fused Silica. *Photonics Spectra*, pages 78–81, April 2002.
- [7] W. Triebel, M. Guntau, C. Mühlig, and A. Wiese. Time Resolved Investigation of Pulse Laser Induced Defects in Optical Glasses of High UV-Transmission. *Glasstechn. Ber. Glass Sci. Technol.*, C 71:67–72, 1998.
- [8] Y. G. Klyava. Urbach rule and continuum disorder in noncrystalline solids. *Sov. Phys. Solid State*, 27:816–817, 1985.

- [9] I. A. Vainshtein, A. F. Zatsepin, and V. S. Kortov. Specific Features of the Urbach Rule Manifestation in Vitreous Materials. *Glass Phys. Chem.*, 25:67–74, 1999.
- [10] V. I. Arbuzov. Fundamental Absorption Spectra and Elementary Electronic Excitations in Oxide Glasses. *Glass Phys. Chem.*, 22:477–489, 1996.
- [11] I. A. Weinstein, A. F. Zatsepin, and V. S. Kortov. Effects of structural disorder and Urbach’s rule in binary lead silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 279:77–87, 2001.
- [12] G. Herms and H. Steil. Die Nahordnungsstruktur des amorphen SiO_2 . *Rostocker Physikalische Manuskripte*, 5(1):51–78, 1979.
- [13] A. Feltz. *Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*. Akademie-Verlag Berlin, 1983.
- [14] A. Q. Tool. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 29:240–253, 1946.
- [15] A. E. Geissberger and F. L. Galeener. Raman studies of vitreous SiO_2 versus fictive temperature. *Phys. Rev. B*, 28:3266–3271, 1983.
- [16] C. Pfeleiderer. *Raman- und Absorptionsspektroskopie an Quarzgläsern zur Untersuchung der UV-induzierten Bildung von E' -Zentren*. Dissertation, Universität Heidelberg, 1992.
- [17] L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 239:16–48, 1998.
- [18] C. Itoh, T. Suzuki, and N. Itoh. Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO_2 . *Phys. Rev. B*, 41:3794–3799, 1990.
- [19] H. Hosono and R. A. Weeks. Bleaching of peroxy radical in SiO_2 glass with 5 eV Light. *J. Non-Cryst. Solids*, 116:289–292, 1990.
- [20] C. Pfeleiderer, N. Leclerc, and K. O. Greulich. The UV-induced 210 nm absorption band in fused silica with different thermal history and stoichiometry. *J. Non-Cryst. Solids*, 159:145–153, 1993.

- [21] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, and Y. Ohki. Kinetics of enhanced photogeneration of E' centers in oxygen-deficient silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 179:179–184, 1994.
- [22] N. Kuzuu, T. Taga, and N. Kamisugi. Effect of SiOH and SiCl on ArF-excimer laser-induced absorption in soot-remelted silica. *J. Appl. Phys.*, 81:8011–8017, 1997.
- [23] T. P. Seward III, C. Smith, N. F. Borrelli, and D. C. Allan. Densification of synthetic fused silica under ultraviolet irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 222:407–414, 1997.
- [24] V. Liberman, M. Rothschild, J. H. C. Sedlacek, R. S. Uttaro, and A. Grenville. Excimer-laser-induced densification of fused silica: laser-fluence and material-grade effects on the scaling law. *J. Non-Cryst. Solids*, 244:159–171, 1999.
- [25] A. Anedda, C. M. Carbonaro, R. Corpino, and A. Serpi. Vacuum ultraviolet absorption of silica samples. *J. Non-Cryst. Solids*, 245:183–189, 1999.
- [26] K. Saito, A. J. Ikushima, T. Kotani, and T. Miura. Improvement of the ultraviolet-proof property of silica glass fibers for ArF excimer-laser applications. *Opt. Lett.*, 24:1678–1680, 1999.
- [27] K. Saito, A. J. Ikushima, T. Kotani, and T. Miura. Effects of preirradiation and thermal annealing on photoinduced defects creation in synthetic silica glass. *J. Appl. Phys.*, 86:3497–3501, 1999.
- [28] Y. Glinka, S.-H. Lin, and Y.-T. Chen. The photoluminescence from hydrogen-related species in composites of SiO₂ nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 75:778–780, 1999.
- [29] C. M. Smith, N. F. Borrelli, and R. J. Araujo. Transient absorption in excimer-exposed silica. *Appl. Opt.*, 39:5778–5784, 2000.
- [30] M. Shimbo, T. Nakajima, N. Tsuji, T. Kakuno, and T. Obara. Photoabsorption of Synthetic Silica Glass under ArF Excimer Laser Irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40:5962–5965, 2001.
- [31] Y. Glinka, S.-H. Lin, and Y.-T. Chen. Time-resolved photoluminescence study of silica nanoparticles as compared to bulk type-III fused silica. *Phys. Rev. B*, 66:035404(1)–035404(10), 2002.

- [32] N. Kuzuu. X-ray induced absorption bands in synthetic fused silicas: OH content dependence of intensities of X-ray-induced absorption bands in type-III fused silicas. *J. Non-Cryst. Solids*, 179:170–178, 1994.
- [33] M. Cannas, M. Barbera, R. Boscaino, A. Collura, F. M. Gelardi, and S. Varisco. Photoluminescence activity in natural silica excited in the vacuum-UV range. *J. Non-Cryst. Solids*, 245:190–195, 1999.
- [34] J. A. Shelby. Radiation effects in hydrogen-impregnated vitreous silica. *J. Appl. Phys.*, 50:3702–3706, 1979.
- [35] H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa. Generation of E' centers and oxygen hole centers in synthetic silica glasses by γ irradiation. *Phys. Rev. B*, 48:3116–3123, 1993.
- [36] C. D. Marshall, J. A. Speth, and S. A. Payne. Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 212:59–73, 1997.
- [37] K. Tanimura, C. Itoh, and N. Itoh. Transient optical absorption and luminescence induced by band-to-band excitation in amorphous SiO₂. *J. Phys. C*, 21:1869–1876, 1988.
- [38] M. A. S. Kalceff. Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 57:5674–5683, 1998.
- [39] A. R. Silin, L. N. Skuja, and A. N. Trukhin. Intrinsic defects generation mechanisms in fused silica. *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39:195–200, 1980.
- [40] P. W. Anderson. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.*, 109:1492–1505, 1958.
- [41] A. N. Trukhin. Localized States of Silicon Dioxide, Sodium and Lead Silicate Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 123:250–257, 1990.
- [42] A. N. Trukhin. Localized states in wide-gap glasses. Comparison with relevant crystals. *J. Non-Cryst. Solids*, 189:1–15, 1995.

- [43] M. Stutzmann, W. B. Jackson, and C. C. Tsai. Light-induced metastable defects in hydrogenated amorphous silicon: A systematic study. *Phys. Rev. B*, 32:23–47, 1985.
- [44] K. Saito and A. J. Ikushima. Absorption edge in silica glass. *Phys. Rev. B*, 62:8584–8587, 2000.
- [45] F. Urbach. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.*, 92:1324, 1953.
- [46] M. V. Kurik. Urbach Rule. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 8:9–45, 1971.
- [47] A. A. Andreev, B. T. Kolomiets, T. F. Mazets, A. L. Manukyan, and S. K. Pavlov. Temperature dependence of the absorption edge of As_2Se_3 and AsSe in the solid and liquid states. *Sov. Phys. Solid State*, 18:29–31, 1976.
- [48] G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, and Y. Goldstein. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 47:1480–1783, 1981.
- [49] S. Yamasaki. Optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon studied by photoacoustic spectroscopy. *Phil. Mag. B*, 56:79–97, 1987.
- [50] B. Abay, H. S. Güder, H. Efeoğlu, and Y. K. Yoğurtçu. Urbach-Martienssen tails in Er-doped and undoped n-type InSe. *Physica B*, 254:148–155, 1998.
- [51] B. Abay, H. S. Güder, and Y. K. Yoğurtçu. Urbach-Martienssen’s tails in layered semiconductor GaSe. *Solid State Commun.*, 112:489–494, 1999.
- [52] I. T. Godmanis, A. N. Trukhin, and K. Hübner. Exciton-Phonon Interaction in Crystalline and Vitreous SiO_2 . *Phys. Stat. Sol. (b)*, 116:279–287, 1983.
- [53] F. Kühnlenz, S. Bark-Zollmann, H. Stafast, and W. Triebel. VUV absorption tail changes of fused silica during arf laser irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 278:115–118, 2000.
- [54] Lambda Physik AG, Göttingen. *Bedienungsanleitung*, 1987.
- [55] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1998.

- [56] F. Kühnlenz. *Auswerteprogramm in Turbo Pascal*. Institut für Physikalische Hochtechnologie, Jena, 2001.
- [57] K. Saito and A. J. Ikushima. Development of a wide-temperature range VUV and UV spectrophotometer and its application to silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 259:81–86, 1999.
- [58] F. Falk and F. Kühnlenz. *Auswerteprogramm in Turbo Pascal*. Institut für Physikalische Hochtechnologie, Jena, 2001.
- [59] Schott Lithotec AG, Jena. *Prospekt: „Synthetic Fused Silica“*.
- [60] L. Skuja. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO₂. *J. Non-Cryst. Solids*, 179:51–69, 1994.
- [61] W. Triebel, H. St. Albrecht, D. Müller, and T. Schröder. Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie an synthetischen Quarzgläsern. *tm - Technisches Messen*, 63:291–295, 1996.
- [62] Schott Lithotec AG, Jena. *Datenblatt: „Synthetic Fused Silica“, LithosilTM Q-E*.
- [63] SICO GmbH, Jena. *Datenblatt: „SQ-E. Lithoquartz“*.
- [64] W. Triebel, S. Bark-Zollmann, C. Mühlig, A. Voitsch, F. Coriand, and J. Alkemper. Evaluation of Fused Silica for DUV Laser Applications by Short Time Diagnostics. *Proc. SPIE*, 4103:1–11, 2000.
- [65] V. S. Khotimchenko, G. M. Sochivkin, I. I. Novak, and K. N. Kuksenko. Determining the content of hydrogen dissolved in quartz glass using the methods of Raman scattering and mass spectrometry. *J. Appl. Spect.*, 46:632–637, 1987.
- [66] B. C. Schmidt, F. M. Holtz, and J. M. Bény. Incorporation of H₂ in vitreous silica, qualitative and quantitative determination from Raman and infrared spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 240:91–103, 1998.
- [67] F. Kühnlenz. *Auswerteprogramm in Turbo Pascal*. Institut für Physikalische Hochtechnologie, Jena, 2000.

- [68] A. K. Bates, M. Rothschild, T. M. Bloomstein, T. H. Fedynyshyn, R. R. Kunz, V. Liberman, and M. Switkes. Review of technology for 157-nm lithography. *IBM J. Res. Dev.*, 45:605–614, 2001.
- [69] C. M. Smith and L. A. Moore. Properties of production of F-doped silica glass. *J. Fluor. Chem.*, 122:81–86, 2003.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die einen mehr oder weniger großen Anteil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Die vorliegende Arbeit wurde im Bereich Lasertechnik des Institutes für Physikalische Hochtechnologie e. V. in Jena angefertigt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Institut für Physikalische Hochtechnologie e. V. danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Der Firma Schott Lithotec AG danke ich für die Bereitstellung der synthetischen Quarzglasproben.

Herrn Prof. Dr. H. Stafast und Herrn Prof. Dr. W. Triebel danke ich für die Möglichkeit, auf diesem interessanten Gebiet zu arbeiten, die gute Betreuung und Unterstützung sowie für zahlreiche anregende Diskussionen und Ideen.

Herrn Dr. F. Falk danke ich für anregende Diskussionen und Ideen sowie für die Unterstützung bei der Erstellung der Auswertprogramme in Turbo Pascal.

Frau Dr. D. Ehrt vom Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena danke ich für das anhaltende Interesse am Fortschreiten der Arbeit sowie interessante Diskussionen.

Frau Dr. S. Bark-Zollmann und Herrn C. Mühlig danke ich für die Charakterisierung der Proben durch Untersuchung der laserinduzierten Fluoreszenz sowie mittels UV-Laser-Ramanspektroskopie.

Herrn H. -P. Linke danke ich für die Planung und Durchführung erforderlicher Umbauten am Vakuum-UV-Spektrometer. Bei Herrn S. Kufert bedanke ich mich für die Hinweise zum Aufbau und zur Justage der Laserstrahlführung.

An dieser Stelle möchte ich auch den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt danken, die durch präzise und schnelle Erledigung aller gewünschten Arbeiten aus einer Idee eine Realität gemacht haben.

Bei Frau A. Schumann möchte ich mich für die Versorgung mit bester Rechentechnik sowie für das anhaltende Interesse am Fortschreiten der Arbeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Bereiches Lasertechnik für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfe bei jederart von Aufgaben. Hervorheben möchte ich meine Freunde Ewa Diegel und Sabine Urban, die gemeinsam mit mir ein Lied über die Freuden und Leiden eines Doktoranden anstimmen können.

Bei meiner lieben Freundin Yvonne Nemetz möchte ich mich ganz besonders dafür bedanken, daß sie mir in guten, vor allem aber auch in schwierigen Zeiten immer eine geduldige Zuhörerin war.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich dafür, daß sie mich in meinen Entschlüssen immer unterstützt und bestärkt haben.

Lebenslauf

Name: Frank Kühnlenz
Geboren: 07.09.1972 in Sonneberg
Familienstand: Ledig
Nationalität: Deutsch

Schulbildung: 1972 - 1989 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule
in Sonneberg
1989 - 1991 Erweiterte Oberschule in Sonneberg
Abitur im Juni 1991

Hochschulbildung: 1991 - 1999 Physikstudium an der Friedrich-Schiller-Universität
in Jena
Schwerpunktfach: Laserphysik, Optik

Diplomarbeit: 1998 - 1999 „Untersuchung von SiC-Oberflächen und -Schichten
mittels nichtlinear-optischer Frequenzverdopplung“
am Institut für Optik und Quantenelektronik unter
Leitung von Prof. Dr. rer. nat. R. Sauerbrey

Promotion: 1999 - 2003 Doktorand an der Friedrich-Schiller-Universität in
Jena sowie wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Physikalische Hochtechnologie unter
Leitung von Prof. Dr. H. Stafast

Jena, den 6. November 2003

Frank Kühnlenz

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Art und Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. H. Stafast
Diskussion des inhaltlichen Schwerpunktes sowie der Interpretationsmodelle
2. Prof. Dr. W. Triebel
Diskussion der Interpretationsmodelle
3. PD Dr. F. Falk
Diskussion der Interpretationsmodelle
Unterstützung bei der Erstellung der Auswerteprogramme in Turbo Pascal

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 6. November 2003

Frank Kühnlenz